

539,0396

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 7 月 22 日 (22.07.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/060932 A1

- (51) 国際特許分類: C08F 4/649 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/016660 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 佐藤 康雄
(22) 国際出願日: 2003 年 12 月 25 日 (25.12.2003) (SATO, Yasuo) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市
(25) 国際出願の言語: 日本語 長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 高橋
(26) 国際公開の言語: 日本語 守 (TAKAHASHI, Mamoru) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県
(30) 優先権データ: 袖ヶ浦市 長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 板東 秀樹 (BANDO, Hideki) [JP/JP]; 〒299-0265
特願 2002-381141 2002 年 12 月 27 日 (27.12.2002) JP 千葉県 袖ヶ浦市 長浦 5 8 0-3 2 三井化学株式会社
特願 2002-381142 2002 年 12 月 27 日 (27.12.2002) JP 内 Chiba (JP). 園部 善穂 (SONOBE, Yoshiho) [JP/JP]; 〒
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井化 299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦 5 8 0-3 2 三井化学
学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒 株式会社内 Chiba (JP). 中山 康 (NAKAYAMA, Yasushi)
105-7117 東京都 港区 東新橋一丁目 5 番 2 号 Tokyo [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県 袖ヶ浦市 長浦 5 8 0-3 2
(JP). 三井化学株式会社内 Chiba (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, DE, ID, IN, KR, SG, US.
規則 4.17 に規定する申立て:
— US のみ のための発明者である旨の申立て (規則
4.17(iv))
添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: ETHYLENE POLYMER AN MOLDED OBJECT OBTAINED THEREFROM

(54) 発明の名称: エチレン系重合体及びこれから得られる成形体

(57) Abstract: An ethylene/ C_{4-10} α -olefin copolymer which is reduced in neck-in in T-die molding and is excellent in suitability for high-speed film formation and mechanical strength. The polymer is obtained through polymerization in the presence of an olefin polymerization catalyst which comprises a solid support and, deposited thereon, (A) a solid transition metal catalyst component obtained through contacting from (a) a compound of a Group 4 transition metal of the Periodic Table containing one or more ligands having a cyclopentadienyl skeleton, (b) an organic aluminumoxy compound, and (c) a polyfunctional organic halide and optionally from (d) an organoaluminum compound, and which optionally contains (B) an organoaluminum compound.

(57) 要約:

Tダイ成形におけるネックインが小さく、高速製膜加工性に優れ、かつ機械的強度に優れるエチレンと炭素数4~10の α -オレフィンとの共重合体。該重合体は、固体状担体に、(A)(a)シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を一個以上含む周期律表第4族の遷移金属化合物、(b)有機アルミニウムオキシ化合物、(c)多官能性有機ハロゲン化物、および必要に応じて(d)有機アルミニウム化合物とを接触させて得られる固体状遷移金属触媒成分と、必要に応じて(B)有機アルミニウム化合物とから形成されるオレフィン重合触媒の存在下で重合して得られる。

WO 2004/060932 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

エチレン系重合体及びこれから得られる成形体

5 技術分野

本発明は、従来公知のエチレン系重合体と比較して成形性に優れ、かつ機械的強度に優れた新規なエチレン系重合体、及び該エチレン系重合体を含む熱可塑性樹脂組成物、該エチレン系重合体及び該熱可塑性樹脂組成物から得られる成形体、好ましくはフィルムに関するものである。また、本発明は特定のオレフィン重合触媒から得られる前記エチレン系重合体に関する。

背景技術

エチレン系重合体は、種々の成形方法により成形され、多方面の用途に供されている。これら成形方法や用途に応じて、エチレン系重合体に要求される特性も異なってくる。例えばTダイ成形においてキャストフィルムを成形しようとする場合、フィルム端部が中央方向へと縮んでしまうネックインが発生する。ネックインが発生すると、フィルム幅が小さくなるとともにフィルム端部の厚みがフィルム中央部に比べ大きくなってしまうため、製品の歩留まりが悪化する。ネックインを最小限に抑えるためには、エチレン系重合体として分子量の割には、溶融張力の大きいものを選択しなければならない。同様の特性が中空成形におけるたれ下がり、あるいはちぎれを防止するために、あるいはインフレーションフィルムにおけるバブルのゆれ、あるいはちぎれを防止するために必要である。

高圧法低密度ポリエチレンは、チーグラ触媒を用いて製造したエチレン系重合体と比較して、溶融張力が大きく成形性が良いためフィルムや中空容器などの用途に供されている。しかし高圧法低密度ポリエチレンは、複雑な長鎖分岐構造を有するため引張強度、引裂強度あるいは耐衝撃強度などの機械的強度に劣ることが予想される。また、同様の理由によりTダイ成形における高速成膜加工性に劣ることが予想される。

また、チーグラ触媒系の内、メタロセン触媒系を用いて得られるエチレン系

重合体は、引張強度、引裂強度あるいは耐衝撃強度などの機械的強度に優れるが、溶融張力に劣るためネックインが大きいなど成形性の悪化が予想される

成形性が良く、且つ機械的強度に優れるエチレン系重合体として、高压法低密度ポリエチレンとメタロセン触媒系を用いて得られるエチレン系重合体との組成物が例えば特開平6-65443号公報などに提案されている。しかし、高压法低密度ポリエチレンの含有量が少ない場合には溶融張力の向上が十分でないため、Tダイ成形におけるネックインが大きいなど成形性の悪化が予想される。また、高压法低密度ポリエチレンの含有量が多い場合には引張強度、引裂強度あるいは耐衝撃強度などの機械的強度に劣ることが予想される。

- 10 このような問題を解決するため、長鎖分岐を導入したエチレン系重合体が種々開示されている。

- 15 特開平2-276807号公報にはエチレンビス（インデニル）ハフニウムジクロリドとメチルアルモキサンとからなる触媒の存在下で溶液重合により得られたエチレン系重合体が、特開平4-213309号公報にはシリカに担持したエチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリドとメチルアルモキサンとからなる触媒の存在下で気相重合により得られたエチレン系重合体が、WO93/08221号公報には拘束幾何触媒の存在下で溶液重合により得られたエチレン系重合体が、特開平8-311260号公報にはシリカに担持した $\text{Me}_2\text{Si}(\text{2-Me-Ind})_2$ のラセミ及びメソ異性体とメチルアルモキサンとからなる触媒の存在下で気相重合により得られたエチレン系重合体が、特開平8-34819号公報には化学処理したモンモリロナイトに担持したビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロライドからなる触媒の存在下でスラリー重合により得られたエチレン系重合体が、特開平8-319313号公報には $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OMe})_3$ とメチルアルモキサンとからなる触媒を用いた重合により得られたエチレン系重合体が開示されている。
- 25

これらのエチレン系重合体は、長鎖分岐の無い直鎖状のエチレン系重合体に比べ溶融張力が向上し、成形性に優れる旨の記載があるが、ネックインは依然として大きく成形性の向上については不十分であることが予想される。

また、成形性を向上させるため、少量の高分子量成分を導入したエチレン系重

合体が開示されている。

特開平 6-172594 号公報にはチーグラ触媒を用いて得られる、高分子量成分と低分子量成分とからなるエチレン系樹脂組成物が開示されている。このエチレン系樹脂組成物は分子量が大きすぎるため、成形性が悪いと予想される。

- 5 また、マルチサイト触媒であるチーグラ触媒を用いているため、組成分布が広いと予想される。

特開平 11-166083 号公報にはチーグラ触媒を用いて得られる高分子量成分と低分子量成分とからなるエチレン系重合体と、フィリップス触媒を用いて得られるエチレン系重合体とのエチレン系樹脂組成物が開示されている。この

- 10 エチレン系樹脂組成物は密度が高すぎるため、低温シール性に劣ると予想される。また、フィリップス触媒を用いて得られるエチレン系重合体は末端ビニル基が多いことが知られている。そのため、このエチレン系樹脂組成物は熱安定性に劣ると予想される。さらに、マルチサイト触媒であるチーグラ触媒を用いているため、組成分布が広いと予想される。

- 15 以上述べたように、従来 of 公知技術から、成形性に優れ、かつ機械的強度に優れた樹脂を効率的に得ることは難しかった。換言すれば、成形性に優れ、かつ機械的強度に優れたエチレン系重合体が出現すれば、その工業的価値は極めて大きいといえる。

- 20 本発明者らは、このような状況に鑑み鋭意研究した結果、特定の分子構造と溶解物性を付与することにより、Tダイ成形におけるネックインが小さく、高速成膜加工性に優れ、かつ機械的強度に優れるエチレン系重合体を見出し本発明を完成するに至った。

発明の開示

- 25 本発明は、従来公知のエチレン系重合体と比較して成形性に優れ、かつ機械的強度に優れた新規なエチレン系重合体、該エチレン重合体を効率的に製造する重合触媒、該エチレン系重合体を含む熱可塑性樹脂組成物、並びに、該エチレン系重合体及び該熱可塑性樹脂組成物から得られる成形体、好ましくはフィルムを提供することを目的としている。

本発明のエチレン系重合体は、エチレンと、炭素数4～10の α -オレフィンとの共重合体であって、下記要件[k1]～[k3]を同時に満たすことを特徴としている。

[k1] 190℃における2.16kg荷重でのメルトフローレート(MFR)が1.0～50g/10分の範囲である。

5 [k2] フィルム成形した際のネックイン量の尺度として定義されるLNRが0.6～1.4の範囲である。

[k3] 160℃における破断点巻き取り速度[DS (m/分)]とメルトフローレート(MFR)とが下記関係式(Eq-1))を満たす。

$$12 \times MFR^{0.577} \leq DS \leq 165 \times MFR^{0.577} \text{ ----- (Eq-1)}$$

10 本発明に係るエチレン系重合体は上記要件に加えて、下記要件[m1]～[m3]を同時に満たすことが好ましい。

[m1] 密度(d)が890～950kg/m³の範囲である。

[m2] 190℃における熔融張力[MT(g)]と、200℃、角速度1.0rad/秒におけるせん断粘度[η^* (Poise)]との比[MT/ η^* (g/Poise)]が2.00
15 $\times 10^{-4}$ ～9.00 $\times 10^{-4}$ の範囲である。

[m3] ¹³C-NMRにより測定されたメチル分岐数[A(/1000C)]とエチル分岐数[B(/1000C)]との和[(A+B)(/1000C)]が1.4以下である。

さらに、本発明に係るエチレン系重合体は、上記要件に加えて下記要件[n1]～[n3]のいずれか1つ以上を満たすことが好ましい。

20 [n1] GPCで測定したZ平均分子量(M_z)と重量平均分子量(M_w)との比(M_z/M_w)が10以上である

[n2] IRで測定した炭素数1000個あたりの末端ビニル基数[v(/1000C)]とGPCで測定した数平均分子量(M_n)とから算出される1分子鎖あたりの末端ビニル基数(V)が0.47/1分子鎖以下である。

25 [n3] DSCにおける融点の最大ピーク(T_m(℃))と密度(d)とが、下記関係式(Eq-2)を満たす。

$$0.315 \times d - 200 \leq T_m \leq 0.315 \times d - 170 \text{ ----- (Eq-2)}$$

本発明のエチレン系重合体は、

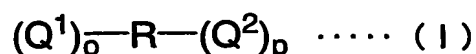
固体状担体と、(A) (a) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を一個以上

含む周期律表 4 族の遷移金属化合物、(b) 有機アルミニウムオキシ化合物、および (c) 一般式 (I) で示される多官能性有機ハロゲン化物を接触させて得られる固体状遷移金属触媒成分と、必要に応じて (d) 有機アルミニウム化合物からなることを特徴としている固体状遷移金属触媒成分と、必要に応じて、(B) 有機アルミニウム化合物とから形成されるオレフィン重合触媒の存在下で重合することによって効率的に製造される。

また、本発明のエチレン系重合体は、

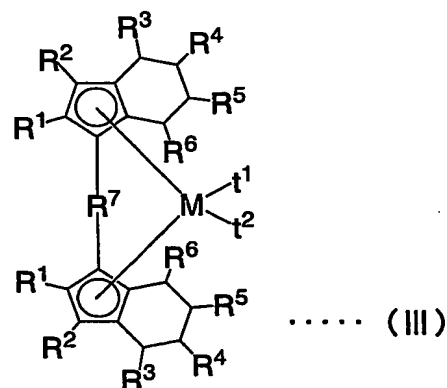
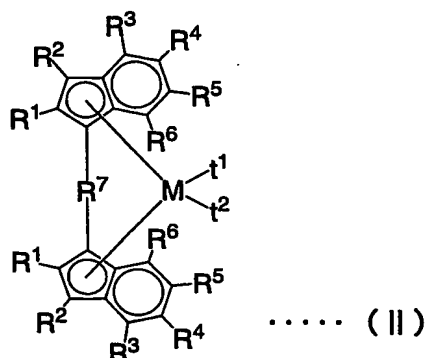
前記の固体状遷移金属触媒成分が、エチレンまたはエチレン/ α -オレフィンによって前重合され、且つ GPC による z 平均分子量が 6,000,000 以上であり、且つダイスウェル比が 1.4 以上である成分を、固体状遷移金属触媒成分 1g あたり 0.01~1,000g 含む前重合体、と必要に応じて、(B) 有機アルミニウム化合物とから形成される前重合触媒の存在下で重合することによっても効率的に製造される。

好ましい多官能性有機ハロゲン化物 (c) は、下記一般式 (I) で表わされる化合物である。

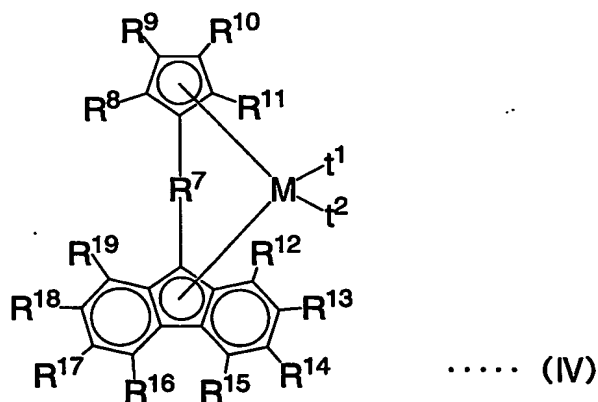


[式 (I) 中、R は、ハロゲン原子を一個以上含む ($o+p$) 価の基であり、 o , p は、($o+p$) ≥ 2 を満たす正の整数であり、 Q^1 および Q^2 は、 $-OH$ 、 $-NH_2$ または $-NLH$ ($-NLH$ において、L は、 $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素基、 $C_1 \sim C_{20}$ のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、硫黄含有基、窒素含有基またはリン含有基から選ばれる任意の基である。)を示し、L と R、N と R、N と N は互いに結合して環を形成してもよい。]

また、好ましいシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を一個以上含む周期律表 4 族の遷移金属化合物 (a) は、下記一般式 (II)、(III) または (IV) で示される化合物である。



- 〔式 (II) および (III) 中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、 $C_3 \sim C_{20}$ のシクロアルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ のアルケニル基、 $C_6 \sim C_{20}$ のアリール基、および $C_7 \sim C_{20}$ のアリールアルキル基から選ばれ、珪素、ハロゲンまたはゲルマニウム原子を含むことができ、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 及び R^5 と R^6 のうちの少なくとも一組は互いに結合して環を形成してもよい。 R^7 は、二つの配位子を結合する二価の基であって、 $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素基、 $C_1 \sim C_{20}$ のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基またはゲルマニウム或いはスズ含有基であり、同じ炭素、珪素、ゲルマニウム、スズ原子上の二つの置換基は互いに結合して環を形成してもよい。 t^1 と t^2 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素基、 $C_1 \sim C_{20}$ のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基およびリン含有基から選択された基である。 M は、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムから選ばれた遷移金属である。〕



〔式 (IV) 中、 R^7 、 t^1 、 t^2 、 M は、式 (II) の定義と同じであり、 $R^8 \sim R^{19}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、 $C_3 \sim C_{20}$ のシクロアルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ のアルケニル基、 $C_6 \sim C_{20}$ のアリール基、または $C_7 \sim C_{20}$ のアリールアルキル基であり珪素、ハロゲンまたはゲルマニウム原子を含むことができ、 $R^8 \sim R^{19}$ までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。〕

また本発明に係るエチレン系重合体を、他の熱可塑性樹脂とブレンドすることにより、成形性に優れ、かつ機械的強度に優れた熱可塑性樹脂組成物が得られる。本発明に係るエチレン系重合体、及びエチレン系重合体を含む樹脂組成物を加工することにより、成形性に優れ、且つ機械的強度に優れた成形体、好ましくはフィルムが得られる。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明に係る小試ネックイン比を測定するためのスリットダイスの上方向から眺めた図面である。

第2図は、同上スリットダイスの横方向から眺めた図面である。

第3図は、同上スリットダイスのA-B断面図である。

第4図は、冷却ロールおよびエアーノズルの正面から眺めた図面である。

第5図は、冷却ロールおよびエアーノズルの横方向から眺めた図面である。

第6図は、本発明に係わるダイダイスウェル比を測定するためのキャピラリーレオメーターの上方向から眺めた図である。

第7図は、同上キャピラリーレオメーターの側面から眺めた図である。

発明を実施するための最良の形態

以下本発明を実施するための最良の形態を、(1) 本発明に係わるエチレン系重合体、(2) 該エチレン系重合体の製造するための重合触媒、および(3) 該エチレン系重合体の用途、の三部に分けて具体的に説明する。

(1) 本発明に係わるエチレン系重合体

本発明に係るエチレン系重合体は、エチレンと炭素数4～10の α -オレフィン、

好ましくはエチレンと炭素数4～10の α -オレフィン(ただしモノマーとしてブテン-1を使用する場合には、炭素数6～10の α -オレフィンも必須とする)、より好ましくはエチレンと炭素数6～10の α -オレフィンとの共重合体である。エチレンとの共重合に用いられる炭素数4～10の α -オレフィンとしては、1-

5 ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセンなどが挙げられる。

このようなエチレン系重合体は下記[k1]～[k3]に示すような特性を有している。

[k1] メルトフローレート(MFR)が1.0～50g/10分、好ましくは2.0～50g/10分、より好ましくは4.0～50g/10分の範囲である。

- 10 メルトフローレート(MFR)が1.0g/10分以上の場合、得られるエチレン系重合体のせん断粘度が高すぎず成形性が良好である。メルトフローレート(MFR)が50g/10分以下の場合、得られるエチレン系重合体の引張強度が良好である。

- 15 メルトフローレート(MFR)は分子量に強く依存しており、メルトフローレート(MFR)が小さいほど分子量は大きく、メルトフローレート(MFR)が大きいほど分子量は小さくなる。また、エチレン系重合体の分子量は、重合系内における水素とエチレンとの組成比(水素/エチレン)により決定されることが知られている(例えば、Kazuo Soga, KODANSHA "CATALYTIC OLEFIN POLYMERIZATION", p376(1990))。このため、水素/エチレンを増減させること
- 20 で、請求範囲の上限・下限のメルトフローレート(MFR)を有するエチレン系重合体を製造することが可能である。

メルトフローレート(MFR)は、ASTM D1238-89に従い190℃、2.16kg荷重の条件下に測定される。

- 25 [k2] LNRが0.6から1.4、好ましくは0.7から1.3、より好ましくは0.8から1.2の範囲である。

LNRが1.4以下の場合、得られるエチレン系重合体のネックインが良好である。ここでネックインとはTダイ成形時のダイスリップ開口幅に対する製品幅の減少値である。

LNRは、実施例1に示した製造方法における、<前段>にて重合されるエチレ

ン系重合体の分子量と、<後段>にて重合されるエチレン系重合体の分子量との比（<前段>分子量／<後段>分子量）に強く依存し、（<前段>分子量／<後段>分子量）が大きいほど、LNRは小さく、（<前段>分子量／<後段>分子量）が小さいほどLNRは大きくなる傾向にある。また、エチレン系重合体の分子量は、重合系内における水素とエチレンとの組成比（水素／エチレン）により決定されることが知られている（例えば Kazuo Soga, KODANSHA "CATALYTIC OLEFIN POLYMERIZATION", p376(1990)）。このため、水素／エチレンを調節し、（<前段>分子量／<後段>分子量）を増減させることで、請求範囲の上限・下限のLNRを有するエチレン系重合体を製造することが可能である。

- 10 LNRは、測定サンプルを小型のスリットダイスを用いてフィルム成形した際のネックイン量と、三井化学株式会社より市販されている高圧ラジカル重合法によるポリエチレン（商品名：ミラソン M11）を同様の方法によりフィルム成形した際のネックイン量との比によって決定される。LNRは、(a) キャピラリーレオメーター、(b) スリットダイス、(c) 冷却ロール、エアーノズル、(d) 引取ロール、からなる装置により測定される。

- 15 (a) キャピラリーレオメーターは熔融樹脂を押し出す役割を果たす。キャピラリーレオメーターは東洋精機製作所社製キャピラリーレオメーター：キャピログラフ1B（バレル系10mmφ）を用い、バレル温度200℃、ピストン速度50mm/分の条件で行った。なお、測定サンプルは1回の測定につき20g 使用し、
20 熔融時間は6分間とした。

- (b) スリットダイスの上方向から眺めた図面を第1図に、横方向から眺めた図面を第2図に、A-B断面図を第3図に示した。スリットダイスには、締め込みノズル(1)、ジョイント部(1)に接合したアダプターを介して、キャピラリーレオメーターのバレル下に固定され、プレートヒーターを用い200℃（第2図の(3)は、熱電対挿入部）に加熱された。

- 25 (c) 冷却ロール、エアーノズルの正面方向の図面を第4図に、横方向の図面を第5図に示した。冷却ロール(4)、エアーノズル(5)はスリットダイス下に設置され、スリットダイス下端と冷却ロール(4)上端との距離が10mm になるように固定された。エアーノズル長は26cm であり、5.5mm 間隔で直径1mm のエア

一吹き出し孔が空けられている。冷却エアーの流量は50l/分の条件で行った。

測定サンプルのフィルムを上記装置により成形し、フィルム終端から1.75m～1.95mのフィルムをサンプリングした。測定サンプルのネックイン量(C)は、サンプリングしたフィルムのフィルム幅をスリットダイスのダイス幅(40mm)より差し引いた値により決定される。なお、フィルム幅は任意の3点について測定し、その平均値を用いた。また、三井化学株式会社より市販されている高圧ラジカル重合法によるポリエチレン(商品名:ミラソン M11)のネックイン量(d)も上記と同じ方法により決定される。LNRは、下記式(Eq-3)により決定される。

$$10 \quad LNR = C/D \text{ ----- (Eq-3)}$$

[k3] 160℃における破断点巻き取り速度[DS (m/分)]とメルトフローレート(MFR)とが下記関係式(Eq-1)を満たす。

$$12 \times MFR^{0.577} \leq DS \leq 165 \times MFR^{0.577} \text{ ----- (Eq-1)}$$

好ましくは、下記関係式(Eq-4)を満たし、

$$15 \quad 17 \times MFR^{0.577} \leq DS \leq 53 \times MFR^{0.577} \text{ ----- (Eq-4)}$$

より好ましくは、下記関係式(eq-5)を満たす。

$$17 \times MFR^{0.577} \leq DS \leq 40 \times MFR^{0.577} \text{ ----- (Eq-5)}$$

破断点巻き取り速度(DS)が $17 \times MFR^{0.577}$ 以上の場合、得られるエチレン系重合体の高速成膜加工性に優れる。

- 20 破断点巻き取り速度(DS)は、実施例1に示した製造方法における、<前段>にて重合されるエチレン系重合体の成分量と、<後段>にて重合されるエチレン系重合体の成分量との比(<前段>成分量/<後段>成分量)に依存し、(<前段>成分量/<後段>成分量)が大きいほど、同じメルトフローレート(MFR)における破断点巻き取り速度(DS)は小さく、(<前段>成分量/<後段>成分量)が小さいほど、同じメルトフローレート(MFR)における破断点巻き取り速度(DS)は大きくなる傾向にある。このため、実施例1に示した製造方法における<前段>での重合時間と<後段>での重合時間とを調節し、(<前段>成分量/<後段>成分量)を増減させることで、請求範囲の破断点巻き取り速度(DS)とメルトフローレート(MFR)との関係を満たすエチレン系重合体を製造することが可能で
- 25

ある。

破断点巻き取り速度 (DS) は、溶融させたエチレン系重合体を巻き取り速度を変化させながら巻き取り、エチレン系重合体の延伸物が破断した時点での巻き取り速度により決定される。測定には東洋精機製作所社製キャピラリーレオメーター：キャピログラフ 1 B (パレル系 10 mmφ) を用いた。条件は樹脂温度 160℃、溶融時間 6 分、パレル径 10 mmφ、押し出し速度 15 mm/分、キャピラリー径 2.00 mmφ、キャピラリー長さ 10 mm、巻き取り速度 15～400 m/分、巻き取り加速度 100 m/分²で行なった。エチレン系重合体中に気泡等が存在する場合、破断点巻き取り速度 (DS) が極端に小さくなってしまうことがある。このため、測定を 7 回実施し、そのうち上位 3 点の測定結果平均値を破断点巻き取り速度 (DS) とした。

本発明に係るエチレン系重合体は、上記要件に加えて下記要件[m1]～[m3]を同時に満たすことが好ましい。

[m1] 密度 (d) が 890～950 kg/m³、好ましくは 900～940 kg/m³、より好ましくは 905～935 kg/m³ の範囲にある。

密度 (d) が 890 kg/m³ 以上の場合、得られるエチレン系重合体の耐熱性が良好であり、密度 (d) が 950 kg/m³ 以下の場合、得られるエチレン系重合体の低温シール性が良好である。

密度はエチレン系重合体の α -オレフィン含量に依存しており、 α -オレフィン含量が少ないほど密度は高く、 α -オレフィン含量が多いほど密度は低くなる。また、エチレン系重合体中の α -オレフィン含量は、重合系内における α -オレフィンとエチレンとの組成比 (α -オレフィン/エチレン) により決定されることが知られている (例えば Walter Kaminsky, Makromol.Chem. 193, p.606(1992))。このため、 α -オレフィン/エチレンを増減させることで、請求範囲の下限・上限の密度を有するエチレン系重合体を製造することが可能である。

密度 (d) は測定サンプルを 120℃ で 1 時間熱処理し、1 時間かけて直線的に室温まで徐冷したのち、密度勾配管で測定した。

[m2] 溶融張力 [MT(g)] と、200℃、角速度 1.0 rad/秒におけるせん断粘度 [η^* (Poise)] との比 [MT/ η^* (g/Poise)] が $2.00 \times 10^{-4} \sim 9.0$

0×10^{-4} 、好ましくは $2.30 \times 10^{-4} \sim 9.00 \times 10^{-4}$ 、より好ましくは $3.00 \times 10^{-4} \sim 9.00 \times 10^{-4}$ の範囲である。

MT/η^* が 2.00×10^{-4} 以上の場合、得られるエチレン系重合体のネットワークインが良好である。

- 5 MT/η^* は、実施例 1 に示した製造方法における、<前段>にて重合されるエチレン系重合体の分子量と、<後段>にて重合されるエチレン系重合体の分子量との比 (<前段>分子量/<後段>分子量) に強く依存し、(<前段>分子量/<後段>分子量) が大きいほど、 MT/η^* は大きく、(<前段>分子量/<後段>分子量) が小さいほど MT/η^* は小さくなる。また、エチレン系重合体の分子量は、重合系
- 10 内における水素とエチレンとの組成比 (水素/エチレン) により決定されることが知られている (例えば Kazuo Soga, KODANSHA "CATALYTIC OLEFIN POLYMERIZATION", p376(1990))。このため、水素/エチレンを調節し、(<前段>分子量/<後段>分子量) を増減させることで、請求範囲の上限・下限の MT/η^* を有するエチレン系重合体を製造することが可能である。
- 15 溶融張力 (MT) は溶融されたポリマーを一定速度で延伸したときの応力を測定することにより決定される。測定には東洋精機製作所製、MT 測定機を用いた。条件は樹脂温度 190°C 、溶融時間 6 分、バレル径 $9.55\text{ mm}\phi$ 、押し出し速度 15 mm/分 、巻取り速度 $10 \sim 20\text{ m/分}$ 、ノズル径 $2.095\text{ mm}\phi$ 、ノズル長さ 8 mm で行なった。
- 20 また、 200°C 、角速度 1.0 rad/秒 におけるせん断粘度 (η^*) は、測定温度 200°C におけるせん断粘度 (η^*) の角速度 [ω (rad/秒)] 分散を $0.02512 \leq \omega \leq 400$ の範囲で測定することにより決定される。測定にはレオメトリックス社製レオメーター RDS-II を用いた。サンプルホルダーは $25\text{ mm}\phi$ の平行プレートを用い、サンプル厚みは約 1.8 mm とした。測定点は ω 一
- 25 桁当たり 5 点とした。歪み量は、測定範囲でのトルクが検出可能で、かつトルクオーバーにならないよう、 $10 \sim 30\%$ の範囲で適宜選択した。せん断粘度測定に用いたサンプルは、神藤金属工業所製プレス成形機を用い、予熱温度 190°C 、予熱時間 5 分間、加熱温度 190°C 、加熱時間 2 分間、加熱圧力 100 kg/cm^2 、冷却温度 20°C 、冷却時間 5 分間、冷却圧力 100 kg/cm^2 の条件にて、

測定サンプルを厚さ 2 mm にプレス成形することで調製した。

[m3] ^{13}C -NMRにより測定されたメチル分岐数 $[A/(1000\text{C})]$ とエチル分岐数 $[B/(1000\text{C})]$ との和 $[(A+B)/(1000\text{C})]$ が 1.4 以下、好ましくは 1.0 以下、より好ましくは 0.6 以下である。なお、本発明で定義したメチル分岐数
5 およびエチル分岐数は、後述するように 1000 カarbonあたり数で定義される。

エチレン系重合体中にメチル分岐、エチル分岐などの短鎖分岐が存在すると、短鎖分岐が結晶中に取り込まれ、結晶の面間隔が広がってしまうため、樹脂の機械的強度が低下することが知られている（例えば 大澤善次郎 他：高分子の寿命予測と長寿命化技術, p.481, エヌ・ティー・エス(2002)）。そのため、メチル分岐
10 数とエチル分岐数との和 $(A+B)$ が 1.4 以下の場合、得られるエチレン系重合体の機械的強度が良好である。

エチレン系重合体中のメチル分岐数、エチル分岐数はエチレン系重合体の重合方法に強く依存し、高圧ラジカル重合により得られたエチレン系重合体は、チーグラ型触媒系を用いた配位重合により得られたエチレン系重合体に比べ、メチ
15 ル分岐数、エチル分岐数が多い。配位重合の場合、エチレン系重合体中のメチル分岐数、エチル分岐数は、重合系内におけるプロピレン、1-ブテンとエチレンとの組成比（プロピレン/エチレン、1-ブテン/エチレン）に強く依存する。このため、1-ブテン/エチレンを増減させることで、請求範囲のメチル分岐数とエチル分岐数の和 $(A+B)$ を有するエチレン系重合体を製造することが可能
20 である。

^{13}C -NMRにより測定されたメチル分岐数およびエチル分岐数は下記のように決定される。測定は日本電子(株)製 ECP500 型核磁気共鳴装置 (1H: 500MHz) を用い、積算回数 1 万~3 万回にて測定した。なお、化学シフト基準として主鎖メチレンのピーク(29.97ppm)を用いた。直径 10mm の市販の NMR 測定石英ガラス管中に、PE サンプル 250 から 400mg と和光純薬工業(株)製特級 o-ジクロルベン
25 ゼン: ISOTEC 社製ベンゼン-d₆=5:1(体積比)の混合液 3ml を入れ、120℃にて加熱、均一分散させることにより行った。NMR スペクトルにおける各吸収の帰属は、化学領域増刊 141 号 NMR-総説と実験ガイド [I]、132 ページ~133 ページに準じて行った。1,000 カarbon当たりのメチル分岐数は、5~45 ppm

の範囲に現れる吸収の積分総和に対する、メチル分岐由来のメチル基の吸収 (19.9ppm) の積分強度比より算出した。また、エチル分岐数は、5 ~ 4.5 ppm の範囲に現れる吸収の積分総和に対する、エチル分岐由来のエチル基の吸収 (10.8ppm) の積分強度比より算出した。

- 5 さらに、本発明に係るエチレン系重合体は、上記要件に加えて下記[n1]~[n3]のいずれか1つ以上を満たすことが好ましい。

[n1] GPCで測定したZ平均分子量 (M_z) と重量平均分子量 (M_w) との比 (M_z/M_w) が1.0以上、好ましくは2.0以上、より好ましくは3.0以上である。 M_z/M_w が1.0以上の場合、得られるエチレン系重合体の熔融張力が大きくなり成形性に優れる。

10

M_z/M_w は、実施例1に示した製造方法における、<前段>にて重合されるエチレン系重合体の分子量と、<後段>にて重合されるエチレン系重合体の分子量との差を広げると大きくなり、差を狭めると小さくなる。また、エチレン系重合体の分子量は、重合系内における水素とエチレンとの組成比 (水素/エチレン) により決定されることが知られている (例えば Kazuo Soga, KODANSHA "CATALYTIC OLEFIN POLYMERIZATION", p376(1990))。このため、水素/エチレンを調節し、<前段>にて重合されるエチレン系重合体の分子量と、<後段>にて重合されるエチレン系重合体の分子量とを増減させることで、請求範囲の M_z/M_w を有するエチレン系重合体を製造することが可能である。

15

20 Z平均分子量 (M_z)、重量平均分子量 (M_w) はウォーターズ社製GPC-150Cを用い、以下のようにして測定した。分離カラムは、TSKGel GMH6-HT及びTSKGel GMH6-HTLであり、カラムサイズはそれぞれ内径7.5mm、長さ600mmであり、カラム温度は140℃とし、移動相にはo-ジクロロベンゼン (和光純薬工業) および酸化防止剤としてBHT (武田薬品)

25 0.025重量%を用い、1.0ml/分で移動させ、試料濃度は0.1重量%とし、試料注入量は500マイクロリットルとし、検出器として示差屈折計を用いた。標準ポリスチレンは、分子量が $M_w \leq 1000$ および $M_w \geq 4 \times 10^6$ については東ソー社製を用い、 $1000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$ についてはプレッシャーケミカル社製を用いた。分子量計算は、ユニバーサル校正して、PEとして換算して

求めた値である。

[n2] I Rで測定した炭素数1000個あたりの末端ビニル基数〔 v (／1000 C)〕とGPCで測定した数平均分子量(M_n)とから算出される1分子鎖あたりの末端ビニル基数(V)が0.47／1分子鎖以下、好ましくは0.30／1分子鎖以下、より好ましくは0.16／1分子鎖以下である。1分子鎖あたりの末端ビニル基数(V)が0.47／1分子鎖以下の場合、得られるエチレン系重合体の成形加工時の熱安定性に優れる。

1分子鎖あたりの末端ビニル基数(V)は、重合系内における水素とエチレンとの組成比(水素／エチレン)に強く依存し、水素／エチレンを増加させると1分子鎖あたりの末端ビニル基数(V)は減少し、水素／エチレンを減少させると1分子鎖あたりの末端ビニル基数(V)は増加する。このため、実施例1に示した製造方法における、<前段>での水素／エチレンを増減させることで、請求範囲の1分子鎖あたりの末端ビニル基数(V)を有するエチレン系重合体を製造することが可能である。

1分子鎖あたりの末端ビニル基数(V)はGPCで測定した数平均分子量(M_n)とI Rで測定した炭素数1000個あたりの末端ビニル基数(v)とを用い、下記式(Eq-6)により決定される。

$$V = M_n \times v / 14,000 \text{ ----- (Eq-6)}$$

数平均分子量(M_n)はウォーターズ社製GPC-150Cを用い、上述と同様の方法により測定した。

炭素数1000個あたりの末端ビニル基数(v)は日本分光社製赤外分光光度計FT-IR 410型を用い、以下のように測定した。測定試料はエチレン系重合体約0.3gをテフロンシート(0.1mm厚)、アルミ板(0.1mm厚)、鉄板(2~3mm厚)の順にはさみ、これを、油圧成形機で加熱温度180℃、加熱時間3分、成形圧力50~100kg/cm²でプレスし、その後、室温で1分間、圧力0~50kg/cm²で冷却することにより調製した。測定は透過率法により、測定範囲5000cm⁻¹~400cm⁻¹、分解能2cm⁻¹、積算回数4回で実施した。910cm⁻¹に検出される末端ビニル基由来の吸収をキーバンドとし、不飽和結合を含まないポリエチレンと、片末端のすべてがビニル基であるポリエチレンとを用いて作製した検量線より、炭素数1

0 0 0 個あたりの末端ビニル基数 (v (\backslash 1 0 0 0 C)) を定量した。

[n3] D S Cにおける融点の最大ピーク [T_m ($^{\circ}$ C)] と密度 (d) とが、下記関係式(Eq-2)を満たす。

$$(0.315 \times d) - 200 \leq T_m \leq (0.315 \times d) - 170 \text{ ----- (Eq-2)}$$

5 好ましくは、下記関係式(Eq-7)を満たす。

$$(0.315 \times d) - 200 \leq T_m \leq (0.315 \times d) - 173 \text{ ----- (Eq-7)}$$

融点の最大ピーク (T_m) が $(0.315 \times d) - 170$ 以下の場合、得られるエチレン系重合体の低温シール性に優れる。

- 融点の最大ピーク (T_m) は密度 (d) のほかに、得られるエチレン系重合体の分子鎖間での α -オレフィンの分布 (組成分布) にも依存する。密度が同じ場合、組成分布が広いほど、 α -オレフィンの少ない分子鎖が存在し厚い結晶を形成してしまうため、融点の最大ピーク (T_m) は高くなり、組成分布が狭いほど、 α -オレフィンは均等に各分子鎖が存在し厚い結晶を形成しないため、融点の最大ピーク (T_m) は低くなる。チーグラ触媒の場合、活性点が不均質であるため得られるエチレン系重合体の組成分布が広くなることが知られている (例えば松浦一雄 他: ポリエチレン技術読本, p.20, 工業調査会(2001))。そのため、エチレン系重合体の密度が同じ場合、融点の最大ピーク (T_m) は高くなる。メタロセン触媒の場合、活性点が均質であるため得られるエチレン系重合体組成分布が狭くなり、その結果、密度が同じ場合、融点の最大ピーク (T_m) は低くなる。
- 20 同じ密度における融点の最大ピーク (T_m) は重合温度によっても変動させることができる。重合温度を上げれば、重合系内が均一になり組成分布が狭くなる傾向にある。その結果、同じ密度における融点の最大ピーク (T_m) は低くなる。重合温度を下げれば、重合系内が不均一になり組成分布が広くなる傾向にある。その結果、同じ密度における融点の最大ピーク (T_m) は高くなる。このため、
- 25 実施例 1 に示した製造方法における、<後段>での重合温度を増減させることで、請求範囲の融点の最大ピーク (T_m) と密度 (d) との関係を満たすエチレン系重合体を製造することが可能である。

融点の最大ピーク (T_m) は、PERKIN ELMER 社製 Pyris 1 を用い、以下のよう

に測定した。測定に用いた試料は、神藤金属工業所製プレス成形機を用い、予

熱温度 190℃、予熱時間 5 分間、加熱温度 190℃、加熱時間 2 分間、加熱圧力 100 kg/cm²、冷却温度 20℃、冷却時間 5 分間、冷却圧力 100 kg/cm² の条件にて、測定サンプルを厚さ 2 mm にプレス成形することで調製した。測定サンプル約 5 mg をアルミパンに詰め、窒素雰囲気下（窒素：20 ml / 分）で①～③の温度プロファイルにて測定を実施した。

① 30℃から 10℃/分で 200℃まで昇温

② 200℃で 5 分間保持したのち 20℃/分で 30℃まで降温

③ 30℃から 10℃/分で 200℃まで昇温

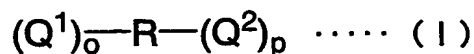
③の測定で得られた吸熱曲線における最大ピークの温度を融点の最大ピーク（T_m（℃））とした。

(2) エチレン系重合体を製造するための重合触媒

本発明のエチレン系重合体は、単段重合方式でも二段以上の多段重合方式でも製造され得る。また、既に述べたように、多段重合方式では、通常は多段、好ましくは二段または三段重合反応方式が採用される。本発明における多段重合は、最初の重合工程である前段重合（以下の説明では、「前重合」や「予備重合」と呼称する場合もある。）と二段目以降の後段重合（以下の説明では「本重合」と呼ぶ場合がある。）とから構成される。また、特定の条件下で得られる前重合体（以下の説明では「予備重合体」と呼ぶ場合がある。）を重合触媒として用い、エチレン、またはエチレンと炭素数 4～10 の α -オレフィンを（共）重合して得られるエチレン系重合体も本発明の一部を構成する。すなわち、本発明のエチレン系重合体は、以下に述べる 4 種類、(C-1)～(C-4)のいずれかの重合触媒の存在下で、エチレン、またはエチレンと炭素数 4～10 の α -オレフィンとを（共）重合（本重合）することによって製造され得るが、これらの中では第 3 のオレフィン重合触媒 (C-3) および第 4 のオレフィン重合触媒 (C-4) が好ましく、特に好ましい触媒は第 4 のオレフィン重合触媒 (C-4) である。

本発明に係わる第 1 のオレフィン重合触媒 (C-1) は、固体担体と、(A) (a) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を一個以上含む周期律表 4 族の遷移金属化合物、(b) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(c) 一般式 (I) で示される多官能性有機ハロゲン化合物成分とを接触して得られる固体状遷移金属触媒成分

と、必要に応じて(B)有機アルミニウム化合物からなることを特徴としている。



[式(I)中、Rは、ハロゲン原子を一個以上含む(o+p)価の基であり、o、pは、(o+p) ≥ 2を満たす正の整数であり、Q¹およびQ²は、-OH、-NH₂または-NLH(-NLHにおいて、Lは、C₁~C₂₀の炭化水素基、C₁~C₂₀のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、硫黄含有基、窒素含有基またはリン含有基から選ばれる任意の基である。)を示し、LとR、NとR、NとNは互いに結合して環を形成していてもよい。]

本発明に係わる第2のオレフィン重合触媒(C-2)は、固体状担体と、(A)(a)シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を一個以上含む周期律表4族の遷移金属化合物、(b)有機アルミニウムオキシ化合物、および(c)一般式(I)で示される多価官能性有機ハロゲン化物成分と、(d)有機アルミニウム化合物とを接触して得られる固体状触媒成分と、必要に応じて(B)有機アルミニウム化合物からなることを特徴としている。

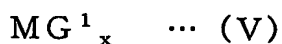
本発明に係る第3のオレフィン重合触媒(C-3)は、前記のオレフィン重合触媒(C-1)を構成する固体状遷移金属触媒成分が、エチレンまたはエチレン/α-オレフィンによって前重合され、且つGPCによるz平均分子量が6,000,000以上であり、且つダイスウェル比が1.4以上である成分を、固体状遷移金属触媒成分1gあたり0.01~1,000g含む予備重合体、と必要に応じて、(B)有機アルミニウム化合物とからなることを特徴としている。

本発明に係る第4のオレフィン重合触媒(C-4)は、前記のオレフィン重合触媒(C-2)を構成する固体状遷移金属触媒成分が、エチレンまたはエチレン/α-オレフィンによって前重合され、且つGPCによるz平均分子量が6,000,000以上であり、且つダイスウェル比が1.4以上である成分を、固体状遷移金属触媒成分1gあたり0.01~1,000g含む予備重合体、と必要に応じて、(B)有機アルミニウム化合物とからなることを特徴としている。

以下、本発明に係るオレフィン重合触媒およびこのオレフィン重合触媒を用い

たオレフィンの重合方法について具体的に説明する。なお、本発明において「重合」という語は、単独重合のみならず、共重合を包含した意味で用いられることがあり、また「重合体」という語は単独重合体のみならず、共重合体を包含した意味で用いられることがある。

- 5 まず、本発明のオレフィン重合触媒で用いられる各成分について説明する。本発明で用いられる (a) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を一個以上含む周期律表第 4 族の遷移金属化合物（以下「成分 (a)」と記載することがある。）は、下記一般式 (V) で表される遷移金属化合物である。



- 10 (式中、Mは周期律表第 4 族から選ばれる遷移金属原子を示し、Gは遷移金属に配位する配位子を示し、少なくとも 1 個の G^1 はシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の G^1 は、炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、 SO_3J 基（ただし、Jはハロゲンなどの置換基を有していてもよい炭素数 1～8 の炭化水素基）、ハロゲン原子または水素原子であり、xは遷移金属の原子価を示す。）
15 上記一般式 (V) において、Mは周期律表第 4 族から選ばれる遷移金属原子であり、具体的には、ジルコニウム原子、チタン原子またはハフニウム原子であり、好ましくはジルコニウム原子である。

- シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、たとえばシクロペンタジ
20 エニル基、メチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロ
25 ペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキル置換シクロペンタジエニル基；あるいは、インデニル基、2-メチルインデニル、2-エチルインデニル基、2-n-プロピルインデニル基、2-フェニルインデニル基、4-フェニルインデニル基、2-メチル-4-フェニルインデニル基、2-メチル-4, 6-ジイ-プロピルインデニル基、2-メチル-4, 5-ベンゾインデ

ニル基、4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基、9-メチルフルオレニル基、2, 7-ジメチルフルオレニル基、2, 7-ジテールチルフルオレニル基などを例示することができる。これらの基は、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。

- 5 上記一般式 (V) で表される化合物がシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を2個以上含む場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は互いに、メチレン、ジイソプロピルメチレン、メチル- ϵ -ブチルメチレン、ジシクロヘキシルメチレン、メチルシクロヘキシルメチレン、メチルフェニルメチレン、ジフェニルメチレン、メチルナフチルメチレン、ジナフチルメチレン、エチレン、プロピレン、イソプロピリデン、シクロプロピリデン、シクロブチリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、シクロヘプチリデン、
- 10 ビシクロ[3. 3. 1]ノニリデン、ノルボルニリデン、アダマンチリデン、テトラヒドロナフチリデン、ジヒドロインダニリデン、クロロエチレン基、クロロメチレン基、シリレン、メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジイソプロピルシリレン、メチル- ϵ -ブチルシリレン、ジシクロヘキシルシリレン、メチルシクロヘキシルシリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルナフチルシリレン、ジナフチルシリレン、シクロジメチレンシリレン、シクロトリメチレンシリレン、シクロテトラメチレンシリレン、シクロペンタメチレンシリレン、シクロヘキサメチレンシリレン、シクロヘプタメチレンシリレン、さらに、
- 15 上記ケイ素含有基においてケイ素をゲルマニウム、スズに変換したゲルマニウム含有基、スズ含有基などを介して結合されていてもよい。
- 20

シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子 G^1 としては、具体的に下記のようなものが挙げられる。炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などが挙げられ、より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基な

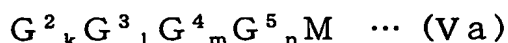
25

どが例示され、シクロアルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが例示され、アリール基としては、フェニル基、トリル基などが例示され、アラルキル基としては、ベンジル基、ネオフィル基などが例示される。

またアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが例示さ

れ、アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが例示され、ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが例示される。

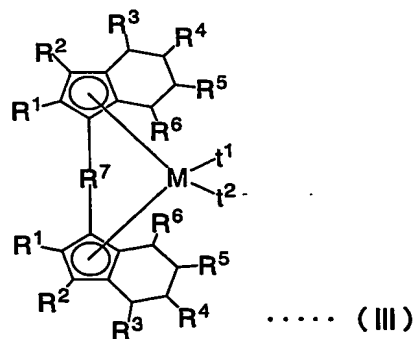
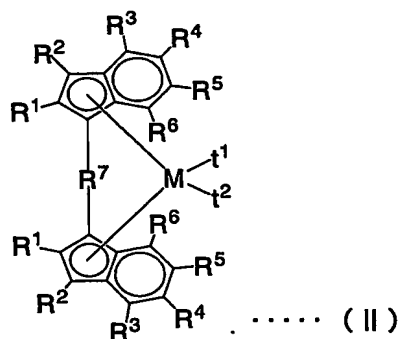
5 SO_3J で表される配位子としては、p-トルエンスルホナト基、メタンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基などが例示される。このようなシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属の化合物は、たとえば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記一般式 (Va) で示される。



10 (式中、Mは周期律表第4族から選ばれる遷移金属原子を示し、 G^2 はシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)を示し、 G^3 、 G^4 および G^5 はシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、 SO_3J 基、ハロゲン原子または水素原子を示し、kは1以上の整数であり、 $k + l + m + n = 4$ である。)

15 本発明では上記一般式 (Va) で示される遷移金属化合物において、 G^3 、 G^4 および G^5 のうち少なくとも1個がシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)である化合物、たとえば G^2 および G^3 がシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)である化合物が挙げられる。このような化合物の場合、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する基(配位子)は互いに、メチレン、エチレン、プロピレンなどのアルキレン基、ジイソプロピルメチレン、メチル-tert-ブチルメチレン、ジシクロヘキシルメチレン、メチルシクロヘキシルメチレン、メチルフェニルメチレン、ジフェニルメチレン、メチルナフチルメチレン、ジナフチルメチレン、イソプロピリデンなどの置換アルキレン基、シクロプロピリデン、シクロブチリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、シクロヘプチリデン、ピシクロ[3.3.1]ノニリデン、ノルボルニリデン、アダマンチリデン、テトラヒドロナフチリデン、ジヒドロインダニリデンなどのシクロアルキレン基、クロロエチレン、クロロメチレンなどのハロゲン含有アルキレン基、シリレン、メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジイソプロピルシリレン、メチル-tert-ブチルシリレン、ジシクロヘキシルシリレン、メチルシクロヘキシルシリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルナフチルシリレ

- ン、ジナフチルシリレン、シクロジメチレンシリレン、シクロトリメチレンシリレン、シクロテトラメチレンシリレン、シクロペンタメチレンシリレン、シクロヘキサメチレンシリレン、シクロヘプタメチレンシリレンなどの（置換）シリレン基、さらに、上記ケイ素含有基においてケイ素をゲルマニウム、スズに変換したゲルマニウム含有基、スズ含有基などを介して結合されていてもよい。また、 G^2 および G^3 がシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）である場合、 G^4 および G^5 はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、トリアルキルシリル基、 SO_3J 、ハロゲン原子または水素原子である。
- 10 本発明では、このようなシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）を2個以上含む遷移金属化合物のうち、下記の成分（a-1）、成分（a-2）および成分（a-3）から選ばれた少なくとも1種の成分が好ましく用いられる。
- 成分（a-1）および成分（a-2）は、それぞれ一般式（II）および（III）で示される遷移金属化合物である。



- 15 〔式（II）および（III）中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、 $C_3 \sim C_{20}$ のシクロアルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ のアルケニル基、 $C_6 \sim C_{20}$ のアリール基、および $C_7 \sim C_{20}$ のアリールアルキル基から選ばれ、珪素、ハロゲンまたはゲルマニウム原子を含むことができ、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 及び R^5 と R^6 のうちの少なくとも一組は互いに結合して環を形成してもよい。 R^7 は、二つの配位子を結合する二価の基であって、 $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素基、 $C_1 \sim C_{20}$ のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基またはゲルマニウ
- 20

ム或いはスズ含有基であり、同じ炭素、珪素、ゲルマニウム、スズ原子上の二つの置換基は互いに結合して環をしていてもよい。 t^1 と t^2 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素基、 $C_1 \sim C_{20}$ のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基およびリン含有基から選択された基である。Mは、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムから選ばれた遷移金属である。]

一般式 (II) および (III) において、 $R^1 \sim R^6$ としてのハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素原子が挙げられ、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、ドデシル基、アイコシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基など； $C_3 \sim C_{20}$ のシクロアルキル基として、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基など； $C_2 \sim C_{20}$ のアルケニル基として、ビニル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基など； $C_7 \sim C_{20}$ のアリールアルキル基として、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなど； $C_6 \sim C_{20}$ のアリール基として、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ピフェニル、 α -または β -ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリル、ベンジルフェニル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ピフェニルなどが挙げられる。

$R^1 \sim R^6$ としてのハロゲン含有基としては、上記のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基の水素原子の1個以上が適当なハロゲン原子で置換された基などが挙げられる。

珪素またはゲルマニウム含有基としては、上記のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基の炭素原子の1個以上が珪素またはゲルマニウム原子で置換された基などが挙げられる。

この $R^1 \sim R^6$ は、互いに同一であっても異なってもよく、また、隣接する基、すなわち、 R^3 と R^4 、 R^4 と R^5 及び R^5 と R^6 のうちの少なくとも一組は互いに結合して環を形成してもよい。このような環を形成したインデニル基とし

ては、例えば4, 5-ベンゾインデニル基、5, 6-ベンゾインデニル基、6, 7-ベンゾインデニル基、 α -アセナフトインデニル基及びその炭素数1~10のアルキル置換体などを挙げる事ができる。

- R⁷は、二つの配位子を結合する二価の基であって、そのうちのC₁~C₂₀の炭化水素基としては、メチレン、エチレン、プロピレンなどのアルキレン基、ジイソプロピルメチレン、メチルー t -ブチルメチレン、ジシクロヘキシルメチレン、メチルシクロヘキシルメチレン、メチルフェニルメチレン、ジフェニルメチレン、メチルナフチルメチレン、ジナフチルメチレン、イソプロピリデンなどの置換アルキレン基、シクロプロピリデン、シクロブチリデン、シクロペンチリデン、シクロヘキシリデン、シクロヘプチリデン、ビシクロ[3. 3. 1]ノニリデン、ノルボルニリデン、アダマンチリデン、テトラヒドロナフチリデン、ジヒドロインダニリデンなどのシクロアルキレン基などが挙げられ、C₁~C₂₀のハロゲン含有炭化水素基としては、上記炭化水素基の水素原子の1個以上が適当なハロゲン原子で置換された基などが挙げられる。
- C₁~C₂₀の珪素含有基としては、シリレン、メチルシリレン、ジメチルシリレン、ジイソプロピルシリレン、メチルー t -ブチルシリレン、ジシクロヘキシルシリレン、メチルシクロヘキシルシリレン、メチルフェニルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルナフチルシリレン、ジナフチルシリレン、シクロジメチレンシリレン、シクロトリメチレンシリレン、シクロテトラメチレンシリレン、シクロペンタメチレンシリレン、シクロヘキサメチレンシリレン、シクロヘプタメチレンシリレンなどの（置換）シリレン基などが挙げられ、ゲルマニウム、スズ含有基としては、上記珪素含有基においてケイ素をゲルマニウム、スズに変換した基などが挙げられる。

- t¹とt²は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、C₁~C₂₀の炭化水素基、C₁~C₂₀のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基およびリン含有基から選択された基である。ハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素原子が挙げられ、C₁~C₂₀の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ヘキシル基、 n -デシル基などの

アルキル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基などが挙げられ、また $C_1 \sim C_{20}$ のハロゲン含有炭化水素基としては、上記炭化水素基中の水素原子の1個以上が適当なハロゲン原子で置換された基、例えばトリフルオロメチル基などが挙げられる。珪素含有基としては、トリメチルシリル基、ジメチル（t-ブチル）シリル基などが挙げられ、酸素含有基としては、メトキシ基、エトキシ基などが挙げられ、イオウ含有基としては、チオール基、スルホン酸基などが挙げられ、窒素含有基としては、ジメチルアミノ基などが挙げられ、リン含有基としては、フェニルホスフィン基などが挙げられる。 t^1 および t^2 は、互いに同一であっても異なってもよい。

- 10 一般式（I）および（II）で表される、各々成分（a-1）および成分（a-2）の遷移金属化合物としては、例えば、特開平4-268308号公報、同5-306304号公報、同6-100579号公報、同6-157661号公報、同6-184179号公報、同6-345809号公報、同7-149815号公報、同7-188318号公報、同7-258321号公報などに記載されている化合物を挙げるができる。

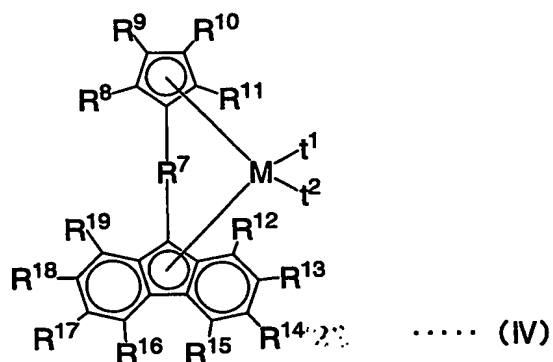
- 具体例としては、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（2-メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、エチレンビス（2-メチルテトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、1, 3-プロピレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、1, 3-プロピレンビス（2-メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、1, 3-プロピレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、1, 3-プロピレンビス（2-メチルテトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、1, 2-プロピレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、1, 2-プロピレンビス（2-メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、1, 2-プロピレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、1, 2-プロピレンビス（2-メチルテトラヒドロインデニル）ジルコニウムジクロリド、2, 3-ブチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、2, 3-ブチレンビス（2-メチルインデニル）ジルコニウムジクロリド、2, 3-ブチレンビス（テトラヒドロインデニル）ジルコ

- ニウムジクロリド、2, 3-ブチレンビス(2-メチルテトラヒドロインデニル)
ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(インデニル) ジルコニウムジ
クロリド、ジメチルシリレンビス(2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロ
リド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-メチルインデニル) ジルコニウ
5 ムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-エチルインデニル) ジ
ルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-プロピルイン
デニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-メチル-4-フ
ェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-メチ
ル-4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス
10 (2-メチル-4-アントラセニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメ
チルシリレンビス(2-メチルベンズ[e]インデニル) ジルコニウムジクロリ
ド、ジメチルシリレンビス(2-メチルベンズ[f]インデニル) ジルコニウム
ジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-エチルインデニル) ジルコニウムジク
ロリド、ジメチルシリレンビス(2-エチル-4-フェニルインデニル) ジルコ
15 ニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2-エチルベンズ[e]インデニル)
ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2, 5-ジメチル-4-メチ
ルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2, 5-ジメ
チル-4-エチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス
(2, 5-ジメチル-4-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメ
20 チルシリレンビス(2, 5-ジメチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウム
ジクロリド、ジメチルシリレンビス(2, 5-ジメチル-4-ナフチルインデニ
ル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2, 5-ジメチル-4-
アントラセニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2,
6-ジメチル-4-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリ
25 レンビス(2, 6-ジメチル-4-エチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、
ジメチルシリレンビス(2, 6-ジメチル-4-プロピルインデニル) ジルコニ
ウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2, 6-ジメチル-4-フェニルイン
デニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2, 6-ジメチル-
4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(2,

- 6-ジメチル-4-アントラセニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンピス (2, 7-ジメチル-4-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンピス (2, 7-ジメチル-4-エチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンピス (2, 7-ジメチル-4-プロ
- 5 ピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンピス (2, 7-ジメチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンピス (2, 7-ジメチル-4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンピス (2, 7-ジメチル-4-アントラセニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンピス (インデニル) ジルコニ
- 10 ムジクロリド、フェニルメチルシリレンピス (2-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンピス (2-メチル-4-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンピス (2-メチル-4-エチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンピス (2-メチル-4-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチル
- 15 シリレンピス (2-メチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンピス (2-メチル-4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンピス (2-メチル-4-アントラセニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンピス (2-メチルベンズ [e] インデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレ
- 20 ンピス (2-メチルベンズ [f] インデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンピス (2-エチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンピス (2-エチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンピス (2-エチルベンズ [e] インデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンピス (2, 5-ジメチル-4
- 25 -メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンピス (2, 5-ジメチル-4-エチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンピス (2, 5-ジメチル-4-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンピス (2, 5-ジメチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンピス (2, 5-ジメ

- チル-4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2, 5-ジメチル-4-アントラセニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2, 6-ジメチル-4-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2, 6-ジメチル-4-エチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2, 6-ジメチル-4-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2, 6-ジメチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2, 6-ジメチル-4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2, 6-ジメチル-4-アントラセニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2, 7-ジメチル-4-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2, 7-ジメチル-4-エチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2, 7-ジメチル-4-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2, 7-ジメチル-4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2, 7-ジメチル-4-ナフチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルシリレンビス (2, 7-ジメチル-4-アントラセニルインデニル) ジルコニウムジクロリド、および上記メタロセン化合物のジプロミド化合物、ジアルキル化合物、ジアラルキル化合物、ジシリル化合物、ジアルコキシ化合物、ジチオール化合物、ジスルホン酸化合物、ジアミノ化合物、ジホスフィン化合物または上記化合物の中心金属が、チタンまたはハフニウムであるメタロセン化合物等が挙げられる。

成分 (a-3) は、一般式 (IV) で示される遷移金属化合物である



〔式 (IV) 中、 $R^8 \sim R^{19}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、 $C_3 \sim C_{20}$ のシクロアルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ のアルケニル基、 $C_6 \sim C_{20}$ のアリール基、および $C_7 \sim C_{20}$ のアリールアルキル基から選ばれ、珪素、ハロゲンまたはゲルマニウム原子を含むことができ、 $R^{12} \sim R^{19}$ までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。 R^7 は、二つの配位子を結合する二価の基であって、 $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素基、 $C_1 \sim C_{20}$ のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基またはゲルマニウム或いはスズ含有基であり、同じ炭素、珪素、ゲルマニウム、スズ原子上の二つの置換基は互いに結合して環を形成してもよい。 t^1 と t^2 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素基、 $C_1 \sim C_{20}$ のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、酸素含有基、イ
 10 オウ含有基、窒素含有基およびリン含有基から選択された基である。 M は、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムから選ばれた遷移金属である。〕

一般式 (IV) において、 $R^8 \sim R^{19}$ のうちのハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素原子が挙げられ、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基としては、例えば
 15 メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 s -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基、ネオペンチル基、 n -ヘキシル基、オクチル基、ノニル基、ドデシル基、アイコシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基などを、 $C_3 \sim C_{20}$ のシクロアルキル基として、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などを、 $C_2 \sim C_{20}$
 20 のアルケニル基として、ビニル基、プロペニル基、シクロヘキセニル基など、 $C_7 \sim C_{20}$ のアリールアルキル基として、ベンジル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどを、 $C_6 \sim C_{20}$ のアリール基として、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、トリメチルフェニル、エチルフェニル、プロピルフェニル、ピフェニル、 α -または β -ナフチル、メチルナフチル、アントラセニル、フェナントリル、
 25 ペンジルフェニル、ピレニル、アセナフチル、フェナレニル、アセアントリレニル、テトラヒドロナフチル、インダニル、ピフェニルなどを挙げるができる。 $R^8 \sim R^{19}$ のうちのハロゲン含有基としては、上記のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基の水素原子の1個以上が適当なハロゲン原子で置換された基などが挙げられる。珪素またはゲルマニ

ウム含有基としては、上記のアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリール基の炭素原子の1個以上が珪素またはゲルマニウム原子で置換された基などが挙げられる。この $R^8 \sim R^{19}$ は、互いに同一であっても異なってもよい。

- 5 また、フルオレン環上の $R^{12} \sim R^{19}$ の隣接する基のうちの少なくとも一組は互いに結合して環を形成してもよい。このような環を形成したフルオレニル基としては、例えば、ベンゾフルオレニル基、ジベンゾフルオレニル基、オクタヒドロジベンゾフルオレニル基、オクタメチルオクタヒドロジベンゾフルオレニル基などを挙げるができる。 R^7 、 t^1 、 t^2 は、一般式 (II) および (III) における
- 10 定義と同じであり、同様の基が例示できる。

- このような前記一般式 (IV) で表される遷移金属化合物 (a-3) の具体例としては、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (シクロペン
- 15 タジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコ
- 20 ニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (シクロペンタジエニル)
- 25 (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (シクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウム

- ジクロリド、フェニルメチルメチレン (シクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (シクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (シクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-tert

t-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-tert-ブチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、ジフェニルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (3, 6-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、シクロヘキシリデン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (オクタメチルオクタヒドリドジベンズフルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (フルオレニル) ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン (3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル) (2, 7-ジ-tert-ブチルフルオレニル) ジルコ

ニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（3,6-ジ-tert-ブチルフルオレニル）ジルコニウムジクロリド、フェニルメチルメチレン（3-tert-ブチル-5-メチルシクロペンタジエニル）（オクタメチルオクタヒドリドジペンズフルオレニル）

5 ジルコニウムジクロリド、および上記メタロセン化合物のジプロミド化合物、ジアルキル化合物、ジアラルキル化合物、ジシリル化合物、ジアルコキシ化合物、ジチオール化合物、ジスルホン酸化合物、ジアミノ化合物、ジホスフィン化合物または上記化合物の中心金属が、チタンまたはハフニウムであるメタロセン化合物等が挙げられる。

- 10 一般式 (II)、(III)、(IV) で示される遷移金属化合物のうち、好ましい化合物としては、一般式 (II)、(III) で示される遷移金属化合物であり、特に好ましくは、一般式 (II) で示される遷移金属化合物である。

本発明で用いられる (b) 有機アルミニウムオキシ化合物（以下「成分 (b)」と記載することがある。）は、従来公知のアルモキサンであってもよく、また特開平

15 2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

従来公知のアルモキサンは、たとえば下記のような方法 (i) ~ (iii) によって製造することができる。

(i) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させる方法。

20

(ii) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水や氷や水蒸気を作用させる方法。

25

(iii) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

なお、上記の方法では、アルモキサンは炭化水素の溶液として回収される。ま

た、回収された上記のアルモキサンの溶液から溶媒あるいは未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、得られたアルモキサンを溶媒に再溶解してもよい。

アルモキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ*n*-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ*s*-ブチルアルミニウム、トリ*t*-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

これらのうち、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが特に好ましい。また、アルモキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として、下記一般式 (VI) で表されるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。



(式中、 x 、 y 、 z は正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)

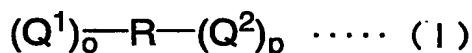
上記のような有機アルミニウム化合物は、単独であるいは組合せて用いられる。アルモキサンの調製に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいは上記芳香族炭化

水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素が挙げられる。その他、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素が好ましい。

- 5 また本発明で用いることのできるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、アルモキサンの溶液と、水または活性水素含有化合物とを接触させる方法、あるいは上記のような有機アルミニウム化合物と水とを接触させる方法などによって得ることができる。このようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するA1成分がA1原子換算で10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性あるいは難溶性である。
- 10

- 上記のような有機アルミニウムオキシ化合物 (b) は、通常、トルエン溶液として市販されるかまたは取り扱われている。なお、本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物 (b) は、少量のアルミニウム以外の金属の有機化合物成分を含有していてもよい。
- 15

本発明で用いられる (c) (以下「成分 (c)」と記載することがある。) は、一般式 (I) で示される多価官能性有機ハロゲン化物である。



- [式 (I) 中、R は、ハロゲン原子を一個以上含む (o + p) 価の基であり、o, p は、(o + p) ≥ 2 を満たす正の整数であり、Q¹ および Q² は、-OH、-NH₂ または -NLH (-NLH において、L は、C₁ ~ C₂₀ の炭化水素基、C₁ ~ C₂₀ のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、硫黄含有基、窒素含有基またはリン含有基から選ばれる任意の基である。) を示し、L と R、N と R、N と N は互いに結合して一体となり、環を形成してもよい。]
- 20

- 一般式 (I) において、Q¹ および Q² うちの -NLH で示される置換アミノ基における L のうち、ハロゲン原子としては、塩素、臭素、フッ素、ヨウ素原子が挙げられ、C₁ ~ C₂₀ の炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、n-
- 25

プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-デシル基などのアルキル基、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などのアリール基、ベンジル基などのアラルキル基などが挙げられる。

- 5 また $C_1 \sim C_{20}$ のハロゲン含有炭化水素基としては、上記炭化水素基中の水素原子の1個以上が適当なハロゲン原子で置換された基、例えばトリフルオロメチル基などが挙げられる。珪素含有基としては、トリメチルシリル基、ジメチル(*t*-ブチル)シリル基などが挙げられ、酸素含有基としては、メトキシ基、エトキシ基などが挙げられ、イオウ含有基としては、チオール基、スルホン酸基などが
- 10 挙げられ、窒素含有基としては、ジメチルアミノ基などが挙げられ、リン含有基としては、フェニルホスフィン基などが挙げられる。

このような前記一般式(I)で表される多価官能性有機ハロゲン化物の具体例としては、 $OH-R-OH$ 型化合物[Rの定義は一般式(I)に同一]として、3-フルオロカテコール、4-フルオロカテコール、3, 4-ジフルオロカテ

15 コール、3, 5-ジフルオロカテコール、3, 6-ジフルオロカテコール、3, 4, 5-トリフルオロカテコール、3, 4, 6-トリフルオロカテコール、テトラフルオロカテコール、3-(トリフルオロメチル)カテコール、4-(トリフルオロメチル)カテコール、3, 4-ジ(トリフルオロメチル)カテコール、3, 5-ジ(トリフルオロメチル)カテコール、3, 6-ジ(トリフルオロメチル)カ

20 テコール、3, 4, 5-トリ(トリフルオロメチル)カテコール、3, 4, 6-トリ(トリフルオロメチル)カテコール、テトラ(トリフルオロメチル)カテコール、2-フルオロレゾルシン、4-フルオロレゾルシン、5-フルオロレゾルシン、2, 4-ジフルオロレゾルシン、2, 5-フルオロレゾルシン、4, 5-ジフルオロレゾルシン、4, 6-ジフルオロレゾルシン、5, 6-ジフルオロレ

25 ゾルシン、2, 4, 5-トリフルオロレゾルシン、4, 5, 6-トリフルオロレゾルシン、テトラフルオロレゾルシン、2-(トリフルオロメチル)レゾルシン、4-(トリフルオロメチル)レゾルシン、5-(トリフルオロメチル)レゾルシン、2, 4-ジ(トリフルオロメチル)レゾルシン、2, 5-(トリフルオロメチル)レゾルシン、4, 5-ジ(トリフルオロメチル)レゾルシン、4, 6-ジ

(トリフルオロメチル) レゾルシン、5, 6-ジ (トリフルオロメチル) レゾルシン、2, 4, 5-トリ (トリフルオロメチル) レゾルシン、4, 5, 6-トリ (トリフルオロメチル) レゾルシン、テトラ (トリフルオロメチル) レゾルシン、2-フルオロハイドロキノン、3-フルオロハイドロキノン、2, 3-ジフルオロハイドロキノン、2, 5-ジフルオロハイドロキノン、2, 6-ジフルオロハイドロキノン、2, 3, 5-トリフルオロハイドロキノン、2, 3, 6-トリフルオロハイドロキノン、テトラフルオロハイドロキノン、2- (トリフルオロメチル) ハイドロキノン、3- (トリフルオロメチル) ハイドロキノン、2, 3-ジ (トリフルオロメチル) ハイドロキノン、2, 5-ジ (トリフルオロメチル) ハイドロキノン、2, 6-ジ (トリフルオロメチル) ハイドロキノン、2, 3, 5-トリ (トリフルオロメチル) ハイドロキノン、2, 3, 6-トリ (トリフルオロメチル) ハイドロキノン、テトラ (トリフルオロメチル) ハイドロキノン、1, 3-ビス (2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル) ベンゼン、1, 4-ビス (2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル) ベンゼン、2-フルオロ-1, 5-ジヒドロキシナフタレン、3-フルオロ-1, 5-ジヒドロキシナフタレン、4-フルオロ-1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジフルオロ-1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 4-ジフルオロ-1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジフルオロ-1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 7-ジフルオロ-1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 8-ジフルオロ-1, 5-ジヒドロキシナフタレン、3, 4-ジフルオロ-1, 5-ジヒドロキシナフタレン、3, 8-ジフルオロ-1, 5-ジヒドロキシナフタレン、4, 8-ジフルオロ-1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 3, 4-トリフルオロ-1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 3, 6-トリフルオロ-1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 3, 7-トリフルオロ-1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 3, 8-トリフルオロ-1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 3, 6, 7-テトラフルオロ-1, 5-ジヒドロキシナフタレン、ヘキサフルオロ-1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1-フルオロ-2, 6-ジヒドロキシナフタレン、3-フルオロ-2, 6-ジヒドロキシナフタレン、4-フルオロ-2, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 3-ジフルオロ-2, 6-ジヒドロキシナフタレン、1,

4-ジフルオロー2, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジフルオロー2, 6-ジヒドロキシナフタレン、3, 4-ジフルオロー2, 6-ジヒドロキシナフタレン、3, 5-ジフルオロー2, 6-ジヒドロキシナフタレン、4, 5-ジフルオロー2, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 3, 4-トリフルオロー2, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 3, 5-トリフルオロー2, 6-ジヒドロキシナフタレン、3, 4, 5-トリフルオロー2, 6-ジヒドロキシナフタレン、1, 3, 4, 5-テトラフルオロー2, 6-ジヒドロキシナフタレン、ヘキサフルオロー2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 3, 4, 5-テトラフルオロビフェノール、2, 2', 4, 4'-テトラフルオロー4, 4'-ビフェノール、2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5', 6, 6'-オクタフルオロー4, 4'-ビフェノール、4, 4'-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ジフェニル、ビス(2, 3-ジフルオロー4-ヒドロキシ)メタン、ビス(2, 6-ジフルオロー4-ヒドロキシ)メタン、ビス(3, 5-ジフルオロー4-ヒドロキシ)メタン、ビス(テトラフルオロー4-ヒドロキシ)メタン、4, 4'-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ジフェニルエーテル、4, 4'-イソプロピリデンビス(2, 6-ジフルオロフェノール)、テトラフルオロエチレングリコール、ヘキサフルオロー1, 3-プロパングリコール、2, 2', 3, 3'-テトラフルオロー1, 4-ブタンジオール、オクタフルオロー1, 4-ブタンジオール、パーフルオロー1, 5-ペンタンジオール、パーフルオロー1, 6-ヘキサタンジオール、パーフルオロー1, 7-ヘプタンジオール、パーフルオロー1, 8-オクタンジオール、および上記OH-R-OH化合物のフッ素原子を、臭素原子、塩素原子に置換した化合物等が挙げられる。

H₂N-R-NH₂化合物〔Rの定義は一般式(I)に同一〕としては、2-アミノ-3-フルオロアニリン、2-アミノ-4-フルオロアニリン、2-アミノ-5-フルオロアニリン、2-アミノ-3, 4-ジフルオロアニリン、2-アミノ-3, 5-ジフルオロアニリン、2-アミノ-3, 6-ジフルオロアニリン、2-アミノ-3, 4, 5-トリフルオロアニリン、2-アミノ-3, 4, 6-トリフルオロアニリン、2-アミノ-テトラフルオロアニリン、2-アミノ-3-(トリフルオロメチル)アニリン、2-アミノ-4-(トリフルオロメチル)ア

- ニリン、2-アミノ-3, 4-ジ (トリフルオロメチル) アニリン、2-アミノ-3, 5-ジ (トリフルオロメチル) アニリン、2-アミノ-3, 6-ジ (トリフルオロメチル) アニリン、2-アミノ-3, 4, 5-トリ (トリフルオロメチル) アニリン、2-アミノ-3, 4, 6-トリ (トリフルオロメチル) アニリン、
- 5 2-アミノ-テトラ (トリフルオロメチル) アニリン、3-アミノ-2-フルオロアニリン、3-アミノ-4-フルオロアニリン、3-アミノ-5-フルオロアニリン、3-アミノ-2, 4-ジフルオロアニリン、3-アミノ-2, 5-フルオロアニリン、3-アミノ-4, 5-ジフルオロアニリン、3-アミノ-4, 6-ジフルオロアニリン、3-アミノ-5, 6-ジフルオロアニリン、3-アミノ-
- 10 -2, 4, 5-トリフルオロアニリン、3-アミノ-4, 5, 6-トリフルオロアニリン、3-アミノ-テトラフルオロアニリン、3-アミノ-2- (トリフルオロメチル) アニリン、3-アミノ-4- (トリフルオロメチル) アニリン、3-アミノ-5- (トリフルオロメチル) アニリン、3-アミノ-2, 4-ジ (トリフルオロメチル) アニリン、3-アミノ-2, 5- (トリフルオロメチル) ア
- 15 ニリン、3-アミノ-4, 5-ジ (トリフルオロメチル) アニリン、3-アミノ-4, 6-ジ (トリフルオロメチル) アニリン、3-アミノ-5, 6-ジ (トリフルオロメチル) アニリン、3-アミノ-2, 4, 5-トリ (トリフルオロメチル) アニリン、3-アミノ-4, 5, 6-トリ (トリフルオロメチル) アニリン、
- 20 3-アミノ-テトラ (トリフルオロメチル) アニリン、4-アミノ-2-フルオロアニリン、4-アミノ-3-フルオロアニリン、4-アミノ-2, 3-ジフルオロアニリン、4-アミノ-2, 5-ジフルオロアニリン、4-アミノ-2, 6-ジフルオロアニリン、4-アミノ-2, 3, 5-トリフルオロアニリン、4-アミノ-2, 3, 6-トリフルオロアニリン、4-アミノ-テトラフルオロアニリン、4-アミノ-2- (トリフルオロメチル) アニリン、4-アミノ-3- (トリフルオロメチル) アニリン、4-アミノ-2, 3-ジ (トリフルオロメチル) アニリン、4-アミノ-2, 5-ジ (トリフルオロメチル) アニリン、4-アミノ-2, 6-ジ (トリフルオロメチル) アニリン、4-アミノ-2, 3, 5-トリ (トリフルオロメチル) アニリン、4-アミノ-2, 3, 6-トリ (トリフルオロメチル) アニリン、4-アミノ-テトラ (トリフルオロメチル) アニリン、
- 25

- 2-アミノ-6-フルオロベンジルアミン、1, 5-ジアミノ-2-フルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-3-フルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-4-フルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-2, 3-ジフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-2, 4-ジフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-2, 6-ジフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-2, 7-ジフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-2, 8-ジフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-3, 4-ジフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-3, 8-ジフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-4, 8-ジフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-2, 3, 4-トリフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-2, 3, 6-トリフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-2, 3, 7-トリフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-2, 3, 8-トリフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-2, 3, 6, 7-テトラフルオロナフタレン、1, 5-ジアミノ-ヘキサフルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-1-フルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-3-フルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-4-フルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-1, 3-ジフルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-1, 4-ジフルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-1, 5-ジフルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-3, 4-ジフルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-3, 5-ジフルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-4, 5-ジフルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-1, 3, 4-トリフルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリフルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-3, 4, 5-トリフルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-1, 3, 4, 5-テトラフルオロナフタレン、2, 6-ジアミノ-ヘキサフルオロナフタレン、4-アミノ-4'-(N-メチルアミノ)-2, 3, 4, 5-テトラフルオロビフェニル、4-アミノ-4'-(N-メチルアミノ)-2, 2', 4, 4'-テトラフルオロビフェニル、4-アミノ-4'-(N-メチルアミノ)-2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5', 6, 6'-オクタフルオロビフェニル、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル、ビス(4-アミノ-2, 3-ジフルオロフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-2, 6-ジフル

- オロフェニル) メタン、ビス (4-アミノ-3, 5-ジフルオロフェニル) メタン、ビス (4-アミノ-テトラフルオロフェニル) メタン、2, 2-ビス (3-アミノ-4-メチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス [4-(4-アミノフェニル)] -ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (4-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス (2-アミノ-ヘキサフルオロイソプロピル) ジフェニルエーテル、4, 4'-イソプロピリデンビス (2, 6-ジフルオロアニリン)、2, 4-ジアミノ-6-(4-フルオロフェニル) ピリミンジン、2, 4-ジアミノ-5-フルオロキナゾリン、4, 4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル、テトラフルオロスクシンアミド、テトラフルオロエチレンジアミン、ヘキサフルオロ-1, 3-プロペンジアミン、2, 2', 3, 3'-テトラフルオロ-1, 4-ブチレンジアミン、オクタフルオロ-1, 4-ブチレンジアミン、デカフルオロ-1, 5-ペンテンジアミン、パーフルオロ-1, 6-ヘキセンジアミン、パーフルオロ-1, 7-ヘプテンジアミン、パーフルオロ-1, 8-オクテンジアミンおよび上記 $H_2N-R-NH_2$ 化合物のフッ素原子を、臭素原子、塩素原子に置換した化合物等が挙げられる。

- HLN-R-NLH型化合物 [RおよびLの定義は一般式 (I) に同一] としては、3-フルオロ-1, 2-ジ (N-メチルアミノ) ベンゼン、4-フルオロ-1, 2-ジ (N-メチルアミノ) ベンゼン、3, 4-ジフルオロ-1, 2-ジ (N-メチルアミノ) ベンゼン、3, 5-ジフルオロ-1, 2-ジ (N-メチルアミノ) ベンゼン、3, 6-ジフルオロ-1, 2-ジ (N-メチルアミノ) ベンゼン、3, 4, 5-トリフルオロ-1, 2-ジ (N-メチルアミノ) ベンゼン、3, 4, 6-トリフルオロ-1, 2-ジ (N-メチルアミノ) ベンゼン、テトラフルオロ-1, 2-ジ (N-メチルアミノ) ベンゼン、2-フルオロ-1, 3-ジ (N-メチルアミノ) ベンゼン、4-フルオロ-1, 3-ジ (N-メチルアミノ) ベンゼン、5-フルオロ-1, 3-ジ (N-メチルアミノ) ベンゼン、2, 4-ジフルオロ-1, 3-ジ (N-メチルアミノ) ベンゼン、2, 5-フルオロ-1, 3-ジ (N-メチルアミノ) ベンゼン、4, 5-ジフルオロ-1, 3-ジ (N-メチルアミノ) ベンゼン、4, 6-ジフルオロ-1, 3-ジ (N-メチルアミノ) ベンゼン、5, 6-ジフルオロ-1, 3-ジ (N-メチルアミノ) ベン

- ゼン、2, 4, 5-トリフルオロー1, 3-ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、
4, 5, 6-トリフルオロー1, 3-ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、テトラ
フルオロー1, 3-ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、2-フルオロー1, 4-
ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、3-フルオロー1, 4-ジ(N-メチルアミ
5 ノ)ベンゼン、2, 3-ジフルオロー1, 4-ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、
2, 5-ジフルオロー1, 4-ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、2, 6-ジフ
ルオロー1, 4-ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、2, 3, 5-トリフルオロ
ー1, 4-ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、2, 3, 6-トリフルオロー1,
4-ジ(N-メチルアミノ)ベンゼン、テトラフルオロー1, 4-ジ(N-メチ
10 ルアミノ)ベンゼン、2-フルオロー1, 5-ジ(N-メチルアミノ)ナフタレ
ン、3-フルオロー1, 5-ジ(N-メチルアミノ)ナフタレン、4-フルオロ
ー1, 5-ジ(N-メチルアミノ)ナフタレン、2, 3-ジフルオロー1, 5-
ジ(N-メチルアミノ)ナフタレン、2, 4-ジフルオロー1, 5-ジ(N-メ
チルアミノ)ナフタレン、2, 6-ジフルオロー1, 5-ジ(N-メチルアミノ)
15 ナフタレン、2, 7-ジフルオロー1, 5-ジ(N-メチルアミノ)ナフタレン、
2, 8-ジフルオロー1, 5-ジ(N-メチルアミノ)ナフタレン、3, 4-ジ
フルオロー1, 5-ジ(N-メチルアミノ)ナフタレン、3, 8-ジフルオロー
1, 5-ジ(N-メチルアミノ)ナフタレン、4, 8-ジフルオロー1, 5-ジ
(N-メチルアミノ)ナフタレン、2, 3, 4-トリフルオロー1, 5-ジ(N
20 -メチルアミノ)ナフタレン、2, 3, 6-トリフルオロー1, 5-ジ(N-メ
チルアミノ)ナフタレン、2, 3, 7-トリフルオロー1, 5-ジ(N-メチル
アミノ)ナフタレン、2, 3, 8-トリフルオロー1, 5-ジ(N-メチルアミ
ノ)ナフタレン、2, 3, 6, 7-テトラフルオロー1, 5-ジ(N-メチルア
ミノ)ナフタレン、ヘキサフルオロー1, 5-ジ(N-メチルアミノ)ナフタレ
25 ン、4, 4'-ジ(N-メチルアミノ)-2, 3, 4, 5-テトラフルオロビフ
ェニル、4, 4'-ジ(N-メチルアミノ)-2, 2', 4, 4'-テトラフルオ
ロビフェニル、4, 4'-ジ(N-メチルアミノ)-2, 2', 3, 3', 4, 4',
5, 5', 6, 6'-オクタフルオロビフェニル、ビス(4-(N-メチルアミノ)
-2, 3-ジフルオロフェニル)メタン、ビス((N-メチルアミノ)-2, 6-

- ジフルオロフェニル)メタン、ビス(4-(N-メチルアミノ)-3,5-ジフルオロフェニル)メタン、ビス(4-(N-メチルアミノ)-テトラフルオロフェニル)メタン、4,4'-ビス(2-(N-メチルアミノ)-ヘキサフルオロイソプロピル)ジフェニルエーテル、テトラフルオロエチレンジアミン、ヘキサフルオロ-1,3-プロペンジアミン、2,2',3,3'-ヘキサフルオロ-1,4-ブチレンジアミン、オクタフルオロ-1,4-ブチレンジアミン、デカフルオロ-1,5-ペンテンジアミン、パーフルオロ-1,6-ヘキセンジアミン、パーフルオロ-1,7-ヘプテンジアミン、パーフルオロ-1,8-オクテンジアミン、1,2-ジ(N-メチルアミノ)テトラフルオロエタン、1,3-ジ(N-メチルアミノ)ヘキサフルオロプロパン、1,4-ジ(N-メチルアミノ)-2,2',3,3'-ヘキサフルオロブタン、1,4-ジ(N-メチルアミノ)-オクタフルオロブタン、1,5-ジ(N-メチルアミノ)-デカフルオロペンタン、1,6-ジ(N-メチルアミノ)-パーフルオロヘキサン、1,7-ジ(N-メチルアミノ)-パーフルオロペンタン、1,8-ジ(N-メチルアミノ)-パーフルオロオクタン、5-フルオロウラシル、6-フルオロウラシル、1-フルオロキサンチン、3-フルオロキサンチン、7-フルオロキサンチン、3-フルオロアデニン、5-フルオロメチルウラシル、5-トリフルオロメチルウラシル、6-フルオロメチルウラシル、1-フルオロメチルキサンチン、3-フルオロメチルキサンチン、7-フルオロメチルキサンチン、3-フルオロメチルアデニンおよび上記HLN-R-NLH型化合物のフッ素原子を、臭素原子、塩素原子に置換した化合物等が挙げられる。

- HO-R-NH₂型化合物〔Rの定義は一般式(I)に同一〕としては、2-アミノ-3-フルオロフェノール、2-アミノ-4-フルオロフェノール、2-アミノ-3,4-ジフルオロフェノール、2-アミノ-3,5-ジフルオロフェノール、2-アミノ-3,6-ジフルオロフェノール、2-アミノ-3,4,5-トリフルオロフェノール、2-アミノ-3,4,6-トリフルオロフェノール、2-アミノ-テトラフルオロフェノール、2-アミノ-3-(トリフルオロメチル)フェノール、2-アミノ-4-(トリフルオロメチル)フェノール、2-アミノ-3,4-ジ(トリフルオロメチル)フェノール、2-アミノ-3,5-ジ

(トリフルオロメチル) フェノール、2-アミノ-3, 6-ジ (トリフルオロメチル) フェノール、2-アミノ-3, 4, 5-トリ (トリフルオロメチル) フェノール、2-アミノ-3, 4, 6-トリ (トリフルオロメチル) フェノール、2-アミノ-テトラ (トリフルオロメチル) フェノール、3-アミノ-2-フルオロフェノール、3-アミノ-4-フルオロフェノール、3-アミノ-5-フルオロフェノール、3-アミノ-2, 4-ジフルオロフェノール、3-アミノ-2, 5-フルオロフェノール、3-アミノ-4, 5-ジフルオロフェノール、3-アミノ-4, 6-ジフルオロフェノール、3-アミノ-5, 6-ジフルオロフェノール、3-アミノ-2, 4, 5-トリフルオロフェノール、3-アミノ-4, 5, 6-トリフルオロフェノール、3-アミノ-テトラフルオロフェノール、3-アミノ-2- (トリフルオロメチル) フェノール、3-アミノ-4- (トリフルオロメチル) フェノール、3-アミノ-5- (トリフルオロメチル) フェノール、3-アミノ-2, 4-ジ (トリフルオロメチル) フェノール、3-アミノ-2, 5- (トリフルオロメチル) フェノール、3-アミノ-4, 5-ジ (トリフルオロメチル) フェノール、3-アミノ-4, 6-ジ (トリフルオロメチル) フェノール、3-アミノ-2, 4, 5-トリ (トリフルオロメチル) フェノール、3-アミノ-4, 5, 6-トリ (トリフルオロメチル) フェノール、3-アミノ-テトラ (トリフルオロメチル) フェノール、4-アミノ-2-フルオロフェノール、4-アミノ-3-フルオロフェノール、4-アミノ-2, 3-ジフルオロフェノール、4-アミノ-2, 5-ジフルオロフェノール、4-アミノ-2, 6-ジフルオロフェノール、4-アミノ-2, 3, 5-トリフルオロフェノール、4-アミノ-2, 3, 6-トリフルオロフェノール、4-アミノ-テトラフルオロフェノール、4-アミノ-2- (トリフルオロメチル) フェノール、4-アミノ-3- (トリフルオロメチル) フェノール、4-アミノ-2, 3-ジ (トリフルオロメチル) フェノール、4-アミノ-2, 5-ジ (トリフルオロメチル) フェノール、4-アミノ-2, 6-ジ (トリフルオロメチル) フェノール、4-アミノ-2, 3, 5-トリ (トリフルオロメチル) フェノール、4-アミノ-2, 3, 6-トリ (トリフルオロメチル) フェノール、4-アミノ-テトラ (トリフルオロメチル) フェノール、

- ール、5-アミノ-2-フルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-3-フルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-4-フルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-2, 3-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-2, 4-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-2, 6-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-2, 7-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-2, 8-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-3, 4-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-3, 8-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-4, 8-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-2, 3, 4-トリフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-2, 3, 6-トリフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-2, 3, 7-トリフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-2, 3, 8-トリフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-2, 3, 6, 7-テトラフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-アミノ-ヘキサフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-1-フルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-3-フルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-4-フルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-1, 3-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-1, 4-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-1, 5-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-3, 4-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-3, 5-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-4, 5-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-1, 3, 4-トリフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-1, 3, 5-トリフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-3, 4, 5-トリフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-1, 3, 4, 5-テトラフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-アミノ-ヘキサフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、ビス(4-アミノ-2, 3-ジフルオロフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-2, 6-ジフルオロフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジフルオロフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシテトラフルオロフェニル)メタン、4, 4'-ビス(2-アミノ-ヘキサフ

ルオロイソプロピル)ジフェニルエーテル、4, 4'-イソプロピリデンビス(2, 6-ジフルオロアニリン)、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)ベンズアミドオキシム、5-(トリフルオロメチル)ピリジン-2-アルボキシアミドオキシム、2-アミノ-テトラフルオロエタノール、3-アミノ-ヘキサフルオロ-1-ブ
 5 ロパノール、4-アミノ-2, 2', 3, 3'-テトラフルオロ-1-ブタノール、4-アミノ-オクタフルオロ-1-ブタノール、5-アミノ-パーフルオロ-1-ペンタノール、6-アミノ-パーフルオロ-1-ヘキサノール、7-アミノ-パーフルオロ-1-ヘプタノール、8-アミノ-パーフルオロ-1-オクタノールおよび上記HO-R-NH₂化合物のフッ素原子を、臭素原子、塩素原子に置
 10 換した化合物等が挙げられる。

HO-R-NLH型化合物〔LおよびRの定義は一般式(I)に同一〕としては、2-(N-メチルアミノ)-3-フルオロフェノール、2-(N-メチルアミノ)-4-フルオロフェノール、2-(N-メチルアミノ)-3, 4-ジフル
 15 オロフェノール、2-(N-メチルアミノ)-3, 5-ジフルオロフェノール、2-(N-メチルアミノ)-3, 6-ジフルオロフェノール、2-(N-メチルアミノ)-3, 4, 5-トリフルオロフェノール、2-(N-メチルアミノ)-3, 4, 6-トリフルオロフェノール、2-(N-メチルアミノ)-テトラフル
 オロフェノール、3-(N-メチルアミノ)-2-フルオロフェノール、3-(N-メチルアミノ)-4-フルオロフェノール、3-(N-メチルアミノ)-5-
 20 フルオロフェノール、3-(N-メチルアミノ)-2, 4-ジフルオロフェノール、3-(N-メチルアミノ)-2, 5-フルオロフェノール、3-(N-メチルアミノ)-4, 5-ジフルオロフェノール、3-(N-メチルアミノ)-4, 6-ジフルオロフェノール、3-(N-メチルアミノ)-5, 6-ジフルオロフェ
 ノール、3-(N-メチルアミノ)-2, 4, 5-トリフルオロフェノール、
 25 3-(N-メチルアミノ)-4, 5, 6-トリフルオロフェノール、3-(N-メチルアミノ)テトラフルオロフェノール、4-(N-メチルアミノ)-2-フル
 オロフェノール、4-(N-メチルアミノ)-3-フルオロフェノール、4-(N-メチルアミノ)-2, 3-ジフルオロフェノール、4-(N-メチルアミ
 ノ)-2, 5-ジフルオロフェノール、4-(N-メチルアミノ)-2, 6-ジ

- フルオロフェノール、4-(N-メチルアミノ)-2,3,5-トリフルオロフェノール、4-(N-メチルアミノ)-2,3,6-トリフルオロフェノール、4-(N-メチルアミノ)テトラフルオロフェノール、5-(N-メチルアミノ)-2-フルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-3-フルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-4-フルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-2,3-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-2,4-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-2,6-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-2,7-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-2,8-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-3,4-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-3,8-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-4,8-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-2,3,4-トリフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-2,3,6-トリフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-2,3,7-トリフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-2,3,8-トリフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)-2,3,6,7-テトラフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-メチルアミノ)ヘキサフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、2-(N-メチルアミノ)-1-フルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-メチルアミノ)-3-フルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-メチルアミノ)-4-フルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-メチルアミノ)-1,3-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-メチルアミノ)-1,4-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-メチルアミノ)-1,5-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-メチルアミノ)-1,3,4-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-メチルアミノ)-1,3,5-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-メチルアミノ)-1,4,5-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-メチルアミノ)

- 1, 3, 4-トリフルオロ - 6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-メチル
 アミノ) - 1, 3, 5-トリフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-
 メチルアミノ) - 3, 4, 5-トリフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-
 (N-メチルアミノ) - 1, 3, 4, 5-テトラフルオロ-6-ヒドロキシナフ
 5 タレン、2-(N-メチルアミノ) ヘキサフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、
 ビス(4-(N-メチルアミノ) - 2, 3-ジフルオロフェニル) メタン、ビス
 (4-(N-メチルアミノ) - 2, 6-ジフルオロフェニル) メタン、ビス(4-
 ヒドロキシ 3, 5-ジフルオロフェニル) メタン、ビス(4-ヒドロキシテ
 ラフルオロフェニル) メタン、4, 4'-ビス(2-(N-メチルアミノ) ヘキ
 10 サフルオロイソプロピル) ジフェニルエーテル、4, 4'-イソプロピリデンビ
 ス(2, 6-ジフルオロアニリン)、2-(N-メチルアミノ) テトラフルオロエ
 タノール、3-(N-メチルアミノ) ヘキサフルオロ-1-プロパノール、4-
 (N-メチルアミノ) - 2, 2', 3, 3'-テトラフルオロ-1-ブタノール、
 4-(N-メチルアミノ) オクタフルオロ-1-ブタノール、5-(N-メチル
 15 アミノ) パーフルオロ-1-ペンタノール、6-(N-メチルアミノ) パーフル
 オロ-1-ヘキサノール、7-(N-メチルアミノ) パーフルオロ-1-ヘプタ
 ノール、8-(N-メチルアミノ) パーフルオロ-1-オクタノール、2-(N-
 -トリフルオロメチルアミノ) - 3-フルオロフェノール、2-(N-トリフル
 オロメチルアミノ) - 4-フルオロフェノール、2-(N-トリフルオロメチル
 20 アミノ) - 3, 4-ジフルオロフェノール、2-(N-トリフルオロメチルアミ
 ノ) - 3, 5-ジフルオロフェノール、2-(N-トリフルオロメチルアミノ)
 - 3, 6-ジフルオロフェノール、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 3,
 4, 5-トリフルオロフェノール、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 3,
 4, 6-トリフルオロフェノール、2-(N-トリフルオロメチルアミノ) テト
 25 ラフルオロフェノール、3-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 2-フルオロ
 フェノール、3-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 4-フルオロフェノール、
 3-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 5-フルオロフェノール、3-(N-
 -トリフルオロメチルアミノ) - 2, 4-ジフルオロフェノール、3-(N-トリ
 フルオロメチルアミノ) - 2, 5-フルオロフェノール、3-(N-トリフルオ

- ロメチルアミノ) - 4, 5-ジフルオロフェノール、3-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 4, 6-ジフルオロフェノール、3-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 5, 6-ジフルオロフェノール、3-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 2, 4, 5-トリフルオロフェノール、3-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 4, 5, 6-トリフルオロフェノール、3-(N-トリフルオロメチルアミノ) テトラフルオロフェノール、4-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 2-フルオロフェノール、4-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 3-フルオロフェノール、4-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 2, 3-ジフルオロフェノール、4-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 2, 5-ジフルオロフェノール、4-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 2, 6-ジフルオロフェノール、4-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 2, 3, 5-トリフルオロフェノール、4-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 2, 3, 6-トリフルオロフェノール、4-(N-トリフルオロメチルアミノ) テトラフルオロフェノール、5-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 2-フルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 3-フルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 4-フルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 2, 3-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 2, 4-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 2, 6-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 2, 7-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 2, 8-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 3, 4-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 3, 8-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 4, 8-ジフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 2, 3, 4-トリフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 2, 3, 6-トリフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ) - 2, 3, 7-トリフルオロ-1-ヒドロキシナフ

- タレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2,3,8-トリフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2,3,6,7-テトラフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、5-(N-トリフルオロメチルアミノ)ヘキサフルオロ-1-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ)-1-フルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ)-3-フルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ)-4-フルオロ-6-ヒドロキシナフタレンナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ)-1,3-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ)-1,4-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ)-1,5-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ)-3,4-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ)-3,5-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ)-4,5-ジフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ)-1,3,4-トリフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ)-1,3,5-トリフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ)-3,4,5-トリフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ)-1,3,4,5-テトラフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、2-(N-トリフルオロメチルアミノ)ヘキサフルオロ-6-ヒドロキシナフタレン、ビス(4-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2,3-ジフルオロフェニル)メタン、ビス(4-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2,6-ジフルオロフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジフルオロフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシテトラフルオロフェニル)メタン、4,4'-ビス(2-(N-トリフルオロメチルアミノ)ヘキサフルオロイソプロピル)ジフェニルエーテル、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジフルオロアニリン)、2-(N-トリフルオロメチルアミノ)テトラフルオロエタノール、3-(N-トリフルオロメチルアミノ)ヘキサフルオロ-1-プロパノール、4-(N-トリフルオロメチルアミノ)-2,2',3,3'-テトラフルオ

ロー1-ブタノール、4-(N-トリフルオロメチルアミノ)オクタフルオロー1-ブタノール、5-(N-トリフルオロメチルアミノ)パーフルオロー1-ペンタノール、6-(N-トリフルオロメチルアミノ)パーフルオロー1-ヘキサノール、7-(N-トリフルオロメチルアミノ)パーフルオロー1-ヘプタノール、8-(N-トリフルオロメチルアミノ)パーフルオロー1-オクタノールおよび上記HO-R-NLH型化合物のフッ素原子を、臭素原子、塩素原子に置換した化合物等が挙げられる。

H₂N-R-NLH型化合物〔LおよびRの定義は一般式(I)に同一〕としては、2-(N-メチルアミノ)-3-フルオロアニリン、2-(N-メチルアミノ)-4-フルオロアニリン、2-(N-メチルアミノ)-3,4-ジフルオロアニリン、2-(N-メチルアミノ)-3,5-ジフルオロアニリン、2-(N-メチルアミノ)-3,6-ジフルオロアニリン、2-(N-メチルアミノ)-3,4,5-トリフルオロアニリン、2-(N-メチルアミノ)-3,4,6-トリフルオロアニリン、2-(N-メチルアミノ)テトラフルオロアニリン、3-(N-メチルアミノ)-2-フルオロアニリン、3-(N-メチルアミノ)-4-フルオロアニリン、3-(N-メチルアミノ)-5-フルオロアニリン、3-(N-メチルアミノ)-2,4-ジフルオロアニリン、3-(N-メチルアミノ)-2,5-フルオロアニリン、3-(N-メチルアミノ)-4,5-ジフルオロアニリン、3-(N-メチルアミノ)-4,6-ジフルオロアニリン、3-(N-メチルアミノ)-5,6-ジフルオロアニリン、3-(N-メチルアミノ)-2,4,5-トリフルオロアニリン、3-(N-メチルアミノ)-4,5,6-トリフルオロアニリン、3-(N-メチルアミノ)テトラフルオロアニリン、4-(N-メチルアミノ)-2-フルオロアニリン、4-(N-メチルアミノ)-3-フルオロアニリン、4-(N-メチルアミノ)-2,3-ジフルオロアニリン、4-(N-メチルアミノ)-2,5-ジフルオロアニリン、4-(N-メチルアミノ)-2,6-ジフルオロアニリン、4-(N-メチルアミノ)-2,3,5-トリフルオロアニリン、4-(N-メチルアミノ)-2,3,6-トリフルオロアニリン、4-(N-メチルアミノ)テトラフルオロアニリン、5-アミノ-2-フルオロー1-(N-メチルアミノ)ナフタレン、5-アミノ-3-

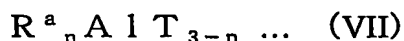
- フルオロー１－（Ｎ－メチルアミノ）ナフタレン、５－アミノ－４－フルオロー
 １－（Ｎ－メチルアミノ）ナフタレン、５－アミノ－２，３－ジフルオロー１－
 （Ｎ－メチルアミノ）ナフタレン、５－アミノ－２，４－ジフルオロー１－（Ｎ－
 メチルアミノ）ナフタレン、５－アミノ－２，６－ジフルオロー１－（Ｎ－メ
 5 チルアミノ）ナフタレン、５－アミノ－２，７－ジフルオロー１－（Ｎ－メチル
 アミノ）ナフタレン、５－アミノ－２，８－ジフルオロー１－（Ｎ－メチルアミ
 ノ）ナフタレン、５－アミノ－３，４－ジフルオロー１－（Ｎ－メチルアミノ）
 ナフタレン、５－アミノ－３，８－ジフルオロー１－（Ｎ－メチルアミノ）ナフ
 10 タレン、５－アミノ－４，８－ジフルオロー１－（Ｎ－メチルアミノ）ナフタ
 レン、５－アミノ－２，３，４－トリフルオロー１－（Ｎ－メチルアミノ）ナフ
 タレン、５－アミノ－２，３，６－トリフルオロー１－（Ｎ－メチルアミノ）ナフ
 タレン、５－アミノ－２，３，７－トリフルオロー１－（Ｎ－メチルアミノ）ナ
 フタレン、５－アミノ－２，３，８－トリフルオロー１－（Ｎ－メチルアミノ）
 ナフタレン、５－アミノ－２，３，６，７－テトラフルオロー１－（Ｎ－メチル
 15 アミノ）ナフタレン、５－アミノ－ヘキサフルオロー１－（Ｎ－メチルアミノ）
 ナフタレン、２－アミノ－１－フルオロー６－（Ｎ－メチルアミノ）ナフタレン、
 ２－アミノ－３－フルオロー６－（Ｎ－メチルアミノ）ナフタレン、２－アミノ
 －４－フルオロー６－（Ｎ－メチルアミノ）ナフタレンナフタレン、２－アミノ
 －１，３－ジフルオロー６－（Ｎ－メチルアミノ）ナフタレン、２－アミノ－１，
 20 ４－ジフルオロー６－（Ｎ－メチルアミノ）ナフタレン、２－アミノ－１，５－
 ジフルオロー６－（Ｎ－メチルアミノ）ナフタレン、２－アミノ－３，４－ジフ
 ルオロー６－（Ｎ－メチルアミノ）ナフタレン、２－アミノ－３，５－ジフルオ
 ロー６－（Ｎ－メチルアミノ）ナフタレン、２－アミノ－４，５－ジフルオロー
 6－（Ｎ－メチルアミノ）ナフタレン、２－アミノ－１，３，４－トリフルオロ
 25 ー６－（Ｎ－メチルアミノ）ナフタレン、２－アミノ－１，３，５－トリフルオ
 ロー６－（Ｎ－メチルアミノ）ナフタレン、２－アミノ－３，４，５－トリフル
 オロー６－（Ｎ－メチルアミノ）ナフタレン、２－アミノ－１，３，４，５－テ
 トラフルオロー６－（Ｎ－メチルアミノ）ナフタレン、２－アミノ－ヘキサフル
 オロー６－（Ｎ－メチルアミノ）ナフタレン、４－アミノ－４’－（Ｎ－メチル

アミノ) - 2, 3, 4, 5 - テトラフルオロビフェニル、4 - アミノ - 4' - (N - メチルアミノ) - 2, 2', 4, 4' - テトラフルオロビフェニル、4 - アミノ - 4' - (N - メチルアミノ) - 2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5', 6, 6' - オクタフルオロビフェニル、(4 - アミノ - 2, 3 - ジフルオロフェニル) (4 - (N - メチルアミノ) - 2, 3 - ジフルオロフェニル) メタン、(4 - アミノ - 2, 6 - ジフルオロフェニル) (4 - (N - メチルアミノ) - 2, 6 - ジフルオロフェニル) メタン、(4 - アミノ - 3, 5 - ジフルオロフェニル) (4 - (N - メチルアミノ) - 3, 5 - ジフルオロフェニル) メタン、(4 - アミノ - テトラフルオロフェニル) (4 - (N - メチルアミノ) - テトラフルオロフェニル) メタン、
 10 (4 - (2 - アミノ - ヘキサフルオロイソプロピル)) (4 - (4 - (N - メチルアミノ) - ヘキサフルオロイソプロピル)) ジフェニルエーテル、1 - アミノ - 2 - (N - メチルアミノ) テトラフルオロエタン、1 - アミノ - 3 - (N - メチルアミノ) - ヘキサフルオロプロパン、1 - アミノ - 4 - (N - メチルアミノ) - 2, 2', 3, 3' - ヘキサフルオロブタン、1 - アミノ - 4 - (N - メチルアミノ) - オクタフルオロブタン、1 - アミノ - 5 - (N - メチルアミノ) - デカフルオロペンタン、1 - アミノ - 6 - (N - メチルアミノ) - パーフルオロヘキサン、1 - アミノ - 7 - (N - メチルアミノ) - パーフルオロペンタン、1 - アミノ - 8 - (N - メチルアミノ) - パーフルオロオクタン、(4 - プロモテトラフルオロフェニル) ヒドラジン、2 - クロロ - 6 - フルオロフェイルヒドラジン、
 20 3 - クロロ - 4 - フルオロフェイルヒドラジン、2 - クロロ - 4 - (トリフルオロメチル) フェニルヒドラジン、2 - クロロ - 5 - トリフルオトメチルフェニルヒドラジン、2, 4 - ジクトト - 6 - (トリフルオロメチル) フェニルヒドラジン、2, 6 - ジクトト - 6 - (トリフルオロメチル) フェニルヒドラジン、2, 4 - フルオロフェニルヒドラジン、2, 5 - フルオロフェニルヒドラジン、5 - フルオロ - 2 - メチルフェニルヒドラジン、4 - フルオロフェニルヒドラジン、
 25 ペンタフルオロフェニルヒドラジン、4 - (トリフルオロメトキシ) フェニルヒドラジン、2 - (トリフルオロメチル) フェニルヒドラジン、2 - アミノ - 6 - フルオロ - プリン、2 - アミノ - 6 - トリフルオロメチル - プリンおよび上記 $H_2N-R-NLH$ 型化合物のフッ素原子を、臭素原子、塩素原子に置換した化合

物等が挙げられる。

これらのうちで好ましくは、テトラフルオロレゾルシン、テトラフルオロハイドロキノン、テトラブromoハイドロキノン、1, 4-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ベンゼン、4, 4'-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ジフェニル、4, 4'-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロイソプロピル)ジフェニルエーテル、2, 2', 3, 3'-テトラフルオロ-1, 4-ブタンジオール、2-アミノ-5-フルオロアニリン、2-アミノ-6-フルオロベンジルアミン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、4, 4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル、2, 2-ビス(3-アミノ-4-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェニル)]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル、5-トリフルオロメチルウラシル、4-アミノ-3-フルオロフェノールであり、特に好ましくは、テトラフルオロレゾルシン、テトラフルオロハイドロキノン、テトラブromoハイドロキノン、4, 4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル、2, 2', 3, 3'-テトラフルオロ-1, 4-ブタンジオールである。

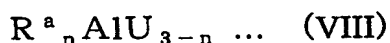
本発明で、必要に応じて用いられる (d) 有機アルミニウム化合物（以下「成分 (d)」と記載することがある。）としては、たとえば下記一般式 (VII) で表される有機アルミニウム化合物を例示することができる。



（式中、 R^a は炭素数1～12の炭化水素基であり、Tはハロゲン原子または水素原子であり、nは1～3である。）

上記一般式 (VII) において、 R^a は炭素数1～12の炭化水素基例えばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、ノニル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。このような

- 有機アルミニウム化合物 (d) として具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ 2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジブロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジヒドロフェニルアルミニウム、ジイソプロピルアルミニウムハイドライド、ジ-n-ブチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジイソヘキシルアルミニウムハイドライド、ジフェニルアルミニウムハイドライド、ジシクロヘキシルアルミニウムハイドライド、ジ-sec-ヘプチルアルミニウムハイドライド、ジ-sec-ノニルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなどが挙げられる。
- また有機アルミニウム化合物 (d) として、下記一般式 (VIII) で表される化合物を用いることもできる。



- (式中、 R^a は上記と同様であり、 U は $-OR^b$ 基、 $-OSiR^c_3$ 基、 $-OAlR^d_2$ 基、 $-NR^e_2$ 基、 $-SiR^f_3$ 基または $-N(R^g)AlR^h_2$ 基であり、 n は1～2であり、 R^b 、 R^c 、 R^d 、および R^h はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 R^e は水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 R^f および R^g はメチル基、エチル基などである。)

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には以下のような化合物

が用いられる。

- (1) $R^a_n Al (OR^b)_{3-n}$ で表される化合物、例えばジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど；(2) $R^a_n Al (OSiR^c_3)_{3-n}$ で表される化合物、たとえば
- 5 $Et_2 Al (OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2 Al (OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2 Al (OSiEt_3)$ など；(3) $R^a_n Al (OAlR^d_2)_{3-n}$ で表される化合物、たとえば、 $Et_2 Al OAlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2 Al OAl (iso-Bu)_2$ など；(4) $R^a_n Al (NR^e)_{3-n}$ で表される化合物、たとえば $Me_2 Al NEt_2$ 、 $Et_2 Al NHMe$ 、 $Me_2 Al NHEt$ 、 $Et_2 Al N (SiMe_3)_2$ 、 $(iso-Bu)_2$
- 10 $Al N (SiMe_3)_2$ など；(5) $R^a_n Al (SiR^f_3)_{3-n}$ で表される化合物、たとえば $(iso-Bu)_2 Al SiMe_3$ など；(6) $R^a_n Al [N (R^g) Al R^h_2]_{3-n}$ で表される化合物、たとえば $Et_2 Al N (Me) Al Et_2$ 、 $(iso-Bu)_2 Al N (Et) Al (iso-Bu)_2$ など。

- 上記一般式 (VII) および (VIII) で表される有機アルミニウム化合物の中では、
- 15 一般式 $R^a_3 Al$ で表される化合物が好ましく、 R^a が炭素原子数 1～4 のアルキル基であるものが好ましい。

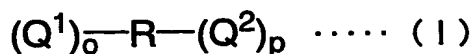
- 本発明に係るオレフィン重合触媒は、上記のような各成分が下記のような固体状担体に担持されている。本発明で用いられる固体状担体は、無機あるいは有機の化合物であって、粒径が 3～300 μm 、好ましくは 5～200 μm の顆粒状
- 20 ないしは微粒子状の固体が使用される。このうち無機担体としては多孔質酸化物が好ましく、具体的には SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 B_2O_3 、 CaO 、 ZnO 、 BaO 、 ThO_2 など、またはこれらの混合物、たとえば SiO_2-MgO 、 $SiO_2-Al_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2 、 $SiO_2-V_2O_5$ 、 $SiO_2-Cr_2O_3$ 、 SiO_2-TiO_2-MgO などを例示することができる。
- 25 これらの中で SiO_2 および Al_2O_3 からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の成分を主成分とするものが好ましい。なお、上記無機酸化物には少量の Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 、 Na_2SO_4 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $BaSO_4$ 、 KNO_3 、 $Mg(NO_3)_2$ 、 $Al(NO_3)_3$ 、 Na_2O 、 K_2O 、 Li_2O などの炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、酸化物成分を含有していても差しつかえない。

このような固体状担体は、その種類および製法により性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる固体状担体は、比表面積が $50 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、細孔容積が $0.3 \sim 2.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ であることが望ましい。該固体状担体は、必要に応じて $100 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150 \sim 700^\circ\text{C}$ の温度で焼成して用いられる。

このような固体状担体は、その種類および製法により性状は異なるが、本発明に好ましく用いられる固体状担体は、比表面積が $50 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $100 \sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、細孔容積が $0.3 \sim 2.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ であることが望ましい。該固体状担体は、必要に応じて $100 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $150 \sim 700^\circ\text{C}$ の温度で焼成して用いられる。

さらに、本発明に用いることのできる固体状担体としては、粒径が $3 \sim 300 \mu\text{m}$ である有機化合物の顆粒状ないしは微粒子状固体を挙げることができる。これら有機化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテンなどの炭素数 $2 \sim 14$ の α -オレフィンを主成分として生成される（共）重合体あるいはビニルシクロヘキサン、スチレンを主成分として生成される重合体もしくは共重合体を例示することができる。

次に、本発明のオレフィン重合用固体触媒についてより具体的に説明する。本発明に係る第1のオレフィン重合用固体触媒は、固体状担体と、(A) (a) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を一個以上含む周期律表4族の遷移金属化合物、(b) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(c) 一般式(I)で示される多官能性有機ハロゲン化物を接触させて得られる固体状遷移金属触媒成分と、(B) 有機アルミニウム化合物からなることを特徴としている。



〔式(I)中、Rはハロゲン原子を一個以上含む $(o+p)$ 価の基であり、 o 、 p は、 $(o+p) \geq 2$ を満たす正の整数であり、 Q^1 および Q^2 は、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{N}$ 、 H_2 または $-\text{NLH}$ ($-\text{NLH}$ において、Lは、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ の炭化水素基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、硫黄含有基、窒素

含有基またはリン含有基から選ばれる任意の基である。)を示し、LとR、NとR、NとNは互いに結合して環を形成していてもよい。]

上記の固体状遷移金属触媒成分 (A) は、成分 (a)、成分 (b)、成分 (c) および固体状担体を不活性炭化水素中で混合接触させることにより調製することができる。

この際の各成分の混合順序は任意であるが、成分 (a) と成分 (c) とを直接、混合接触させることは避けることが望ましい。このような直接的な接触では、成分 (a) の分解・変質を招く恐れがあり、最終的に得られるオレフィン重合触媒の触媒活性を著しく低下させてしまう可能性が高い。

10 好ましい接触順序としては、例えば、

i) 固体状担体に、成分(b)を混合接触させ、次いで成分(a)を接触させた後に、成分(c)を接触させる方法、

ii) 固体状担体に、成分(b)を混合接触させ、次いで成分(c)を接触させた後に、成分(a)を接触させる方法、

15 iii) まず成分(a)と成分(b)とを混合接触させ、次いで固体状担体、引き続き成分(c)を混合接触させる方法、

iv) 成分(b)と成分(c)との接触混合物に、固体状担体を接触させ、引き続き成分(a)を混合接触させる方法

20 v) 固体状担体に、成分(b)を混合接触させ、次いで成分(a)を接触させた後に、成分(c)を接触させ、さらに再度成分(b)を接触させる方法、

vi) 固体状担体に、成分(b)を混合接触させ、次いで成分(c)を接触させた後に、成分(b)を再度接触させ、さらに成分(a)を接触させる方法、

vii) まず成分(a)と成分(b)とを混合接触させ、次いで固体状担体、引き続き成分(c)、さらに再度成分(b)を混合接触させる方法、などが挙げられる。

25 本発明に係る第2のオレフィン重合触媒 (C-2) は、固体状担体と、(A) (a) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を一個以上含む周期律表4族の遷移金属化合物、(b) 有機アルミニウムオキシ化合物、(c) 一般式 (I) で示される多価官能性有機ハロゲン化物、および (d) 有機アルミニウム化合物を接触させて得られる固体状遷移金属触媒成分と、(B) 有機アルミニウム化合物からなることを

特徴としている。

上記の固体状遷移金属触媒成分 (A) は、成分(a)、成分(b)、成分(c)、成分(d) および固体状担体を不活性化炭化水素中で混合接触させることにより調製することができる。

5 この際の各成分の混合順序は任意であるが、成分(a)と成分(c)とを直接、混合接触させることは、上述と同様の理由から避けることが望ましい。

好ましい接触順序としては、例えば、

- i) 固体状担体に、成分(b)を混合接触させ、次いで成分(a)を接触させた後に、成分(c)、成分(d)、または成分(c)と成分(d)との接触混合物を、接触させる方法、
- 10 ii) 固体状担体に、成分(b)を混合接触させ、次いで成分(c)を接触させた後に、成分(a)または成分(d)を接触させる方法、
- iii) まず成分(a)と成分(b)とを混合接触させ、次いで固体状担体、引き続き成分(c)、成分(d)、または成分(c)と成分(d)との接触混合物を、接触させる方法、
- iv) 成分(b)と成分(c)との接触混合物に、固体状担体を接触させ、引き続き成分(a) 15 または成分(d)を混合接触させる方法などが挙げられる。

本発明で、必要に応じて用いられる (B) 有機アルミニウム化合物 (以下「成分 (B)」と記載することがある。) としては、成分 (d) と同様な有機アルミニウム化合物が例示できるが、この中でも、一般式 R^a_3Al 、 $R^a_nAl(OR^b)_{3-n}$ 、 $R^a_nAl(OAlR^d_2)_{3-n}$ で表される有機アルミニウム化合物が好適な 20 例として挙げることができ、 R^a がイソアルキル基であり、 $n=2$ である化合物が特に好ましい。

本発明では、上記各成分を混合するに際して、成分 (a) は、固体状担体 1 g あたり、 $10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-4}$ モルの量で用いられ、成分 (a) の濃度は、 $10^{-5} \sim 10^{-2}$ モル/リットル—溶媒、好ま 25 しくは $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル/リットル—溶媒の範囲である。成分 (b) は、該成分 (b) に由来するアルミニウム (Al) と、成分 (a) に由来する遷移金属との原子比 (Al/遷移金属) で、 $10 \sim 1000$ 、好ましくは $50 \sim 500$ の量で用いられる。成分 (c) は、成分 (b) に由来するアルミニウム 1 モルに対し、 $0.01 \sim 5.0$ モル、好ましくは $0.02 \sim 1.0$ モル、より好ま

しくは0.03~0.5モルの量で用いられる。また、成分(d)が用いられる場合は、該成分(d)中のアルミニウム原子(A1-d)と成分(b)中のアルミニウム原子(A1-b)とのグラム原子比(A1-d/A1-b)で、0.01~2.0、好ましくは0.02~1.0の量で用いられる。

- 5 上記各成分を混合する際の混合温度は、-50~150℃、好ましくは-20~120℃であり、接触時間は1~1000分間、好ましくは5~600分間である。また、混合接触時には混合温度を変化させてもよい。

- 本発明では、好ましい接触形態の一つとして、成分(b)および成分(c)を、あらかじめ不活性炭化水素中で混合接触させ、成分(b)と成分(c)との混合接触物を含む溶液を調製した後に、該溶液と、他の成分とを混合接触させる方法が挙げられる。
- 10 成分(b)と成分(c)とを混合接触させるに際して、成分(b)の濃度は、0.01~5モル/リットル-溶媒、好ましくは0.1~3モル/リットル-溶媒の範囲である。成分(c)は、成分(b)に由来するアルミニウム1モルに対し、0.01~5.0モル、好ましくは0.02~1.0モル、より好ましくは0.03~0.5モルの量であることが望ましい。成分(b)、成分(c)とを混合接触する際の混合温度は、
- 15 -90~150℃、好ましくは-80℃~120℃であり、接触時間は1~1000分間、好ましくは5~600分間である。

- 本発明で触媒の調製に用いられる不活性炭化水素として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素あるいはこれらの混合物などを挙げるができる。
- 20

- 本発明に係る第1のオレフィン重合触媒(C-1)では、成分(a)に由来する遷移金属原子が、固体状担体1g当たり、 10^{-4} ~ 5×10^{-2} グラム原子、好ましくは 5.0×10^{-4} ~ 2×10^{-2} グラム原子の量で担持され、成分(b)に由来するアルミニウム原子が 10^{-4} ~1.0グラム原子、好ましくは 5×10^{-3} ~ 5×10^{-1} グラム原子の量で担持され、成分(c)が、 5×10^{-5} ~ 5×10^{-2} モル、好ましくは 10^{-5} ~ 10^{-2} モルの量で担持されていることが望ましい。また、必
- 25

要に応じて用いられる成分 (B) は、成分 (a) に由来する遷移金属原子 1 グラム原子当たり 500 モル以下、好ましくは 1～200 モルの量で用いられることが望ましい。

- 5 本発明に係る第 2 のオレフィン重合触媒 (C-2) では、成分 (a) に由来する遷移金属原子が、固体状担体 1 g 当たり、 $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-2}$ グラム原子、好ましくは $10^{-5} \sim 10^{-2}$ グラム原子の量で担持され、成分 (b) および成分 (d) に由来するアルミニウム原子が $10^{-3} \sim 1.0$ グラム原子、好ましくは $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-1}$ グラム原子の量で担持され、成分 (c) が、 $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-5} \sim 10^{-2}$ モルの量で担持されていることが望ましい。
- 10 また、必要に応じて用いられる成分 (B) は、成分 (a) に由来する遷移金属原子 1 グラム原子当たり 500 モル以下、好ましくは 1～200 モルの量で用いられることが望ましい。

- 上記のような第 1 および第 2 のオレフィン重合触媒 (C-1), (C-2) をそのまま用いることができるが、このオレフィン重合触媒にオレフィンを前重合させて前重合触媒を形成してから用いることもできる。前重合の詳細な説明は後述の通りである。
- 15

- 本発明に係る第 3 のオレフィン重合触媒 (C-3) は、固体状担体と、(A) (a) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を一個以上含む周期律表 4 族の遷移金属化合物、(b) 有機アルミニウムオキシ化合物、および(c) 一般式 (I) で示される多価官能性有機ハロゲン化物を接触させて得られる固体状遷移金属触媒成分と、必要に応じて (B) 有機アルミニウム化合物からなる触媒にエチレン、またはエチレンと炭素数 4～10 の α -オレフィンを接触し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによる Z 平均分子量が 600 万以上であり、かつダイスウェル比が 1.4 以上である重合体を固体状遷移金属触媒成分 1 g あたり、0.01～1000 g 前重合されてなることを特徴としている。
- 20
- 25

本発明で用いられる固体状遷移金属触媒成分は、成分(a)、成分(b)、成分(c) および固体状担体を不活性炭化水素中で混合接触させることにより調製することができる。この際の各成分の混合順序は任意であるが、成分(a)と成分(c)とを直接、混合接触させることは避けることが望ましい。このような直接的な接触では、成

分(a)の分解・変質を招く恐れがあり、最終的に得られるオレフィン重合触媒の触媒活性を著しく低下させてしまう可能性が高い。好ましい接触順序としては、例えば、

- 5 (i) 固体状担体に、成分(b)を混合接触させ、次いで成分(a)を接触させた後に、成分(c)を接触させる方法、
- (ii) 固体状担体に、成分(b)を混合接触させ、次いで成分(c)を接触させた後に、成分(a)を接触させる方法、
- (iii) まず成分(a)と成分(b)とを混合接触させ、次いで固体状担体、引き続き成分(c)を混合接触させる方法、
- 10 (iv) 成分(b)と成分(c)との接触混合物に、固体状担体を接触させ、引き続き成分(a)を混合接触させる方法などが挙げられる。
- (v) 固体状担体に、成分(b)を混合接触させ、次いで成分(a)を接触させた後に、成分(c)を接触させ、さらに再度成分(b)を接触させる方法、
- (vi) 固体状担体に、成分(b)を混合接触させ、次いで成分(c)を接触させた後に、成分(b)を再度接触させ、さらに成分(a)を接触させる方法、
- 15 (vii) まず成分(a)と成分(b)とを混合接触させ、次いで固体状担体、引き続き成分(c)、さらに再度成分(b)を混合接触させる方法、などが挙げられる。

本発明に係る第4のオレフィン重合触媒 (C-4) は、固体状担体と、(A) (a) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を一個以上含む周期律表4族の遷移金属化合物、(b) 有機アルミニウムオキシ化合物、(c) 一般式(I)で示される多価官能性有機ハロゲン化合物、および(d) 有機アルミニウム化合物を接触させて得られる固体状遷移金属触媒成分と、(B) 有機アルミニウム化合物からなる触媒にエチレン、またはエチレンと炭素数4～10の α -オレフィンを接触し、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるZ平均分子量が600万以上であり、かつ

20 25 ダイスウェル比が1.4以上である重合体を固体状遷移金属触媒成分1gあたり、0.01～1000g前重合されてなることを特徴としている。

上記の固体状遷移金属触媒成分は、成分(a)、成分(b)、成分(c)、成分(d)および固体状担体を不活性炭化水素中で混合接触させることにより調製することができる。この際の各成分の混合順序は任意であるが、成分(a)と成分(c)とを直接、混合

接触させることは、上述と同様の理由から避けることが望ましい。

好ましい接触順序としては、例えば、

- (i) 固体状担体に、成分(b)を混合接触させ、次いで成分(a)を接触させた後に、成分(c)、成分(d)、または成分(c)と成分(d)との接触混合物を接触させる方法、
- 5 (ii) 固体状担体に、成分(b)を混合接触させ、次いで成分(c)を接触させた後に、成分(a)または成分(d)を接触させる方法、
- (iii) まず成分(a)と成分(b)とを混合接触させ、次いで固体状担体、引き続き成分(c)、成分(d)、または成分(c)と成分(d)との接触混合物を接触させる方法、
- (iv) 成分(b)と成分(c)との接触混合物に、固体状担体を接触させ、引き続き成分(a)
- 10 または成分(d)を混合接触させる方法などが挙げられる。

本発明の固体触媒成分の調製方法に関して、上記各成分を混合する際、成分(a)は、固体状担体 1 g あたり、 $10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-4}$ モルの量で用いられ、成分(a)の濃度は、 $10^{-5} \sim 10^{-2}$ モル／リットル—溶媒、好ましくは $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3}$ モル／リットル—溶媒の範囲

15 である。成分(b)は、該成分(b)に由来するアルミニウム (A1) と、成分(a)に由来する遷移金属との原子比 (A1／遷移金属) で、 $10 \sim 1000$ 、好ましくは $50 \sim 500$ の量で用いられる。成分(c)は、成分(b)に由来するアルミニウム 1 モルに対し、 $0.01 \sim 5.0$ モル、好ましくは $0.02 \sim 1.0$ モル、より好ましくは $0.03 \sim 0.5$ モルの量で用いられる。また、成分(d)が用いられる場合

20 は、該成分(d)中のアルミニウム原子 (A1-d) と成分(b)中のアルミニウム原子 (A1-b) とのグラム原子比 (A1-d／A1-b) で、 $0.01 \sim 2.0$ 、好ましくは $0.02 \sim 1.0$ の量で用いられる。

上記各成分を混合する際の混合温度は、 $-50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-20 \sim 120^{\circ}\text{C}$ であり、接触時間は $1 \sim 1000$ 分間、好ましくは $5 \sim 600$ 分間である。また、混合接触時には混合温度を変化させてもよい。

25

本発明の固体触媒成分の調製方法において、好ましい接触形態の一つとして、成分 (b) および成分 (c) を、あらかじめ不活性炭化水素中で混合接触させ、成分 (b) と成分 (c) との混合接触物を含む溶液を調製した後に、該溶液と、他の成分とを混合接触させる方法が挙げられる。成分 (b) と成分 (c) とを混合接触させるに際して、

成分(b)の濃度は、0.01～5モル／リットル—溶媒、好ましくは0.1～3モル／リットル—溶媒の範囲である。成分(c)は、成分(b)に由来するアルミニウム1モルに対し、0.01～5.0モル、好ましくは0.02～1.0モル、より好ましくは0.03～0.5モルの量であることが望ましい。成分(b)、成分(c)とを
5 混合接触する際の混合温度は、 $-90 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-80^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ であり、接触時間は1～1000分間、好ましくは5～600分間である。

本発明の固体状触媒成分の調製に用いられる不活性化炭化水素として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサン、メチル
10 シクロペンタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素あるいはこれらの混合物などを挙げることができる。

本発明に係る第3の固体触媒成分 (C-3) では、成分 (a) に由来する遷移金属原子が、固体状担体1g当たり、 $10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2}$ グラム原子、好ましくは5.
15 $0 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-2}$ グラム原子の量で担持され、成分 (b) に由来するアルミニウム原子が $10^{-4} \sim 1.0$ グラム原子、好ましくは $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-1}$ グラム原子の量で担持され、成分 (c) が、 $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-5} \sim 10^{-2}$ モルの量で担持されていることが望ましい。

本発明に係る第4の固体触媒成分 (C-4) では、成分 (a) に由来する遷移金属原子が、固体状担体1g当たり、 $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-2}$ グラム原子、好ましくは
20 $10^{-5} \sim 10^{-2}$ グラム原子の量で担持され、成分 (b) および成分 (d) に由来するアルミニウム原子が $10^{-3} \sim 1.0$ グラム原子、好ましくは $5 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-1}$ グラム原子の量で担持され、成分 (c) が、 $5 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル、好ましくは $10^{-5} \sim 10^{-2}$ モルの量で担持されていることが望ましい。

25 本発明に係る第3、第4のオレフィン重合触媒 (C-3)、(C-4)は、係る固体触媒成分の存在下、エチレンおよび α -オレフィンを前重合することにより製造され、該前重合により得られた前重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるZ平均分子量が600万以上であり、かつダイスウェル比が1.4以上である。

ここで、前重合において使用される α -オレフィンとは、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどが挙げられる。これらの中では、エチレン、あるいはエチレンとの本重合の際に用いられる α -オレフィンとの組み合わせが特に好ましい。重合形式としては、回分式、半連続式、連続式のいずれであってもよく、また、スラリー重合法、気相重合法、溶液重合法などの中から、任意の方法を採用することができる。

スラリー重合又は溶液重合を実施する場合に使用する重合溶媒としては、例えばプロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、エチレンクロリド、クロロベンゼン、ジクロロメタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素などが挙げられる。これらの溶媒は単独で用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。また、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

前重合に際して、成分 (a) は固体状担体 1 g 当り、遷移金属として $10^{-6} \sim 5 \times 10^{-4}$ モル、好ましくは $5 \times 10^{-6} \sim 2 \times 10^{-4}$ モルの量で用いられる。成分 (b) は、該成分 (b) のアルミニウム (Al) と成分 (a) の遷移金属との原子比 (Al / 遷移金属) で、 $10 \sim 1000$ 、好ましくは $50 \sim 500$ の量で用いられる。成分 (c) は、成分 (b) 1 モルに対し、 $0.01 \sim 5.0$ モル、好ましくは $0.02 \sim 1.0$ モル、より好ましくは $0.03 \sim 0.5$ モルの量で用いられる。また、成分 (d) が用いられる場合は、該成分 (d) 中のアルミニウム原子 (Al-d) と成分 (b) 中のアルミニウム原子 (Al-b) との原子比 (Al-d / Al-b) で、 $0.01 \sim 5.0$ 、好ましくは $0.02 \sim 1.0$ の量で用いられる。

遷移金属化合物 (a) または各成分から形成された固体触媒成分を用いた前重合系における濃度は、遷移金属 / 重合容積 1 リットル比で、通常 $10^{-6} \sim 2 \times 10^{-1}$ モル / リットル、さらには $5 \times 10^{-5} \sim 10^{-1}$ モル / リットルであることが望ましい。

前重合温度は、 $-20 \sim 90^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 、前重合時間は、 $0.5 \sim 100$ 時間、好ましくは $1 \sim 80$ 時間程度であり、前重合圧力は、常圧 $\sim 10\text{ MPa}$ 、好ましくは常圧 $\sim 5\text{ MPa}$ である。

前重合においては通常、後述する重合時に用いられるオレフィンと同様のオレフィンが用いられるが、好ましくはエチレンを主成分とするオレフィンである。

前重合触媒は、不活性炭化水素溶媒を用いて調製されたオレフィン重合触媒懸濁液にオレフィンを導入してもよく、また不活性炭化水素溶媒中で生成したオレフィン重合触媒を懸濁液から分離した後、再び不活性炭化水素中に懸濁して、得られた懸濁液中にオレフィンを導入してもよい。

10 前重合によって、固体状担体 1 g 当たり $0.01 \sim 1000\text{ g}$ 、好ましくは $0.1 \sim 800\text{ g}$ 、さらに好ましくは $0.2 \sim 500\text{ g}$ の量のオレフィン重合体（予備重合体）が生成することが望ましい。

スラリー濃度としては、前重合により得られる前重合体の分子量を高めるためには、低いほうが好ましいが、生産性との兼ね合いから、溶媒 1 L 当たりの固体触媒成分で、 $0.5 \sim 500\text{ g/ml}$ 、好ましくは $1 \sim 400\text{ g/ml}$ である。

15 前重合により得られた前重合体の特徴の一つである Z 平均分子量の好ましい範囲としては、 600 万以上 10000 万以下が好ましく、特に好ましくは、 700 万以上 10000 万以下である。また、前重合体のもう一つの特徴である長鎖分岐の存在を意味するダイスウェル比の範囲としては、 1.4 以上 5.0 以下が好ま

20 しく、特に好ましくは 1.7 以上 3.0 以下である。

数平均分子量 (M_n)、重量平均分子量 (M_w)、 Z 平均分子量 (M_z) は、ウォーターズ (Waters) モデル「Alliance GPC 2000」ゲル浸透クロマトグラフ（高温サイズ排除クロマトグラフ）により得られる分子量分布曲線から計算した。なお操作条件は、下記の通りである：

25 《使用装置及び条件》

測定装置；ゲル浸透クロマトグラフ allianceGPC2000 型 (Waters 社)

解析ソフト；クロマトグラフィデータシステム Empower (Waters 社)

カラム；TSKgel GMH₆-HT $\times 2$ +TSKgel GMH₆-HTL $\times 2$

(内径 7.5 mm \times 長さ 30 cm , 東ソー社)

移動相；o-ジクロロベンゼン【=ODCB】（和光純薬 特級試薬）

検出器；示差屈折計（装置内蔵）

カラム温度；140℃

流速；1.0mL/min

5 注入量；500 μ L

サンプリング時間間隔；1 秒

試料濃度；0.15%(w/v)

分子量校正 単分散ポリスチレン（東ソー社）/分子量 495 から
分子量 2060 万分子量分布および各種平均分子量は、文献に記載さ
10 れた汎用校正の手順に従い、P E 分子量換算として計算した。〔文
献名；Z. Crubisic, P. Rempp, H. Benoit, *J. Polym. Sci.*, **B5**, 753
(1967)〕

前重合により得られた前重合体のダイスウェル比は以下の方法により求めた。

〔測定サンプルの調製〕

15 得られた前重合触媒は物性値のばらつきを抑制するため、以下の方法により溶
融混練を施した。得られた前重合触媒に耐熱安定剤として Irganox1076（チバス
ペシャリティケミカルズ）0.1 重量%、Irgafos168（チバスペシャリティケミ
カルズ）0.1 重量%を加え、東洋精機製作所製ラボプラストミルを用い、樹脂
温度180℃、回転数50rpm.で5分間溶融混練した。さらに、この溶融前重合
20 触媒を、神藤金属工業所製プレス成形機を用い、冷却温度20℃、冷却時間5分
間、プレス圧力100kg/cm²の条件にて冷却した。

〔ダイスウェル比（SR）の測定〕

ダイスウェル比（SR）は東洋精機製作所社製キャピラリーレオメーター：キ
ャピログラフ1B（パレル系10mm ϕ ）を用いて測定した。測定サンプル10
25 gを温度190℃で6分間溶融させたのち、第6図および第7図に示したキャピ
ラリーを用いて押出速度5.0mm/分で押し出した。キャピラリー出口からスト
ランドが約30mm押し出されたところでサンプリングし、室温にて1分間冷却
した。ストランドの直径を任意の5点について計測し、その平均値をストランド
径とした。ストランド径をキャピラリー径（4.5mm）で除した値をダイスウェ

ル比（SR）とした。

次に、本発明に係るオレフィンの重合方法について説明する。本発明では、上記のオレフィン重合用触媒の存在下にオレフィンの重合を行う。重合は懸濁重合などの液相重合法あるいは気相重合法いずれにおいても実施できる。

- 5 液相重合法では上述したオレフィン重合触媒製造の際に用いた不活性炭化水素と同じものを溶媒として用いることができ、またオレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

- 本発明のオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンの重合を行うに際して、上記のような触媒は、重合系内の成分（a）に由来する遷移金属原子の濃度として、
10 $10^{-6} \sim 2 \times 10^{-2}$ モル／リットル（重合容積）、好ましくは $5 \times 10^{-5} \sim 10^{-2}$ モル／リットル（重合容積）の量で用いられることが望ましい。この際、所望により有機アルミニウムオキシ化合物を用いてもよい。有機アルミニウムオキシ化合物の使用量は、成分（a）に由来する遷移金属原子 1 グラム原子当たり 0 ～ 500 モルの範囲であることが望ましい。
- 15 オレフィンの重合温度は、スラリー重合法を実施する際には、 $-50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 90^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが望ましく、液相重合法を実施する際には、 $0 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 200^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが望ましい。また、気相重合法を実施する際には、重合温度は $0 \sim 120^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが望ましい。重合圧力は、常圧～10 MPa、
20 好ましくは常圧～5 MPa の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる 2 段以上に分けて行うことも可能である。

- 得られるオレフィン重合体の分子量は、重合系に水素を存在させるか、あるいは重合温度を変化させることによって調節することができる。このような本発明
25 のオレフィン重合触媒により重合することができるオレフィンとしては、エチレン、および炭素数が 4 ～ 10 の α -オレフィン、たとえば 1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン；炭素数が 5 ～ 20 の環状オレフィン、たとえばシクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル 1,4,5,8-ジメタノ

-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどを挙げることができる。さらにスチレン、ビニルシクロヘキサン、ジエンなどを用いることもできる。

得られるオレフィン重合体の嵩密度は、 $0.2 \sim 0.6 \text{ g/cc}$ であり、特に好ましくは $0.3 \sim 0.55 \text{ g/ml}$ である。なお、嵩密度は、JIS K-6752に準拠して求めた。

(3) エチレン系重合体の用途

本発明に係るエチレン系重合体を、他の熱可塑性樹脂とブレンドすることにより、成形性に優れ、かつ機械的強度に優れた熱可塑性樹脂組成物が得られる。本願エチレン系重合体と、他の熱可塑性樹脂とのブレンド比率は、 $99.1/0.1 \sim 0.1/99.9$ である。

他の熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン、ポリアミド、ポリエステルおよびポリアセタール等の結晶性熱可塑性樹脂；ポリスチレン、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体（ABS）、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド、ポリアクリレート等の非結晶性熱可塑性樹脂が用いられる。ポリ塩化ビニルも好ましく用いられる。

上記ポリオレフィンとして具体的には、エチレン系重合体、プロピレン系重合体、ブテン系重合体、4-メチル-1-ペンテン系重合体、3-メチル-1-ブテン系重合体、ヘキセン系重合体などが挙げられる。中でも、エチレン系重合体、プロピレン系重合体、4-メチル-1-ペンテン系重合体が好ましく、エチレン系重合体である場合は本発明に係るエチレン系重合体であっても従来のエチレン系重合体であってもよく、エチレン・極性基含有ビニル共重合体であってもよいが、従来のエチレン系重合体がより好ましい。

上記ポリエステルとして具体的には、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート等の芳香族系ポリエステル；ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシブチレートなどを挙げることができる。

上記ポリアミドとして具体的には、ナイロンー6、ナイロンー66、ナイロンー10、ナイロンー12、ナイロンー46等の脂肪族ポリアミド、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジアミンより製造される芳香族ポリアミドなどを挙げることができる。

上記ポリアセタールとして具体的には、ポリホルムアルデヒド（ポリオキシメチレン）、ポリアセトアルデヒド、ポリプロピオンアルデヒド、ポリブチルアルデヒドなどを挙げることができる。中でも、ポリホルムアルデヒドが特に好ましい。

5 上記ポリスチレンは、スチレンの単独重合体であってもよく、スチレンとアクリロニトリル、メタクリル酸メチル、 α -メチルスチレンとの二元共重合体であってもよい。

10 上記ABSとしては、アクリロニトリルから誘導される構成単位を20～35モル%の量で含有し、ブタジエンから誘導される構成単位を20～30モル%の量で含有し、スチレンから誘導される構成単位を40～60モル%の量で含有するABSが好ましく用いられる。

15 上記ポリカーボネートとしては、ビス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）ブタンなどから得られるポリマーを挙げることができる。中でも、2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンから得られるポリカーボネートが特に好ましい。

上記ポリフェニレンオキシドとしては、ポリ（2,6-ジメチル-1,4-フェニレンオキシド）を用いることが好ましい。

上記ポリアクリレートとしては、ポリメチルメタクリレート、ポリブチルアクリレートを用いることが好ましい。

20 上記のような熱可塑性樹脂は、単独で用いてもよく、また2種以上組み合わせ用いてもよい。特に好ましい熱可塑性樹脂はポリオレフィンであって、エチレン系重合体がより特に好ましい。

25 本発明に係るエチレン系重合体は、上記熱可塑性樹脂に加えてさらに、本発明の目的を損なわない範囲で、耐候性安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、顔料、染料、核剤、可塑剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、酸化防止剤等の添加剤が必要に応じて配合されていてもよい。

本発明に係るエチレン系重合体、及びエチレン系重合体を含む樹脂組成物を加工することにより、成形性に優れ、且つ機械的強度に優れた成形体、好ましくは

フィルムが得られる。

- 本発明のエチレン系共重合体は、一般のフィルム成形やブロー成形、インジェクション成形及び押出成形により加工される。フィルム成形では押出ラミネート成形、Tダイフィルム成形、インフレーション成形（空冷、水冷、多段冷却、高速加工）などが挙げられる。得られたフィルムは単層でも使用することができるが、多層とすることでさらに様々な機能を付与することができる。その場合には、前記各成形法における共押出法が挙げられる。一方押出ラミネート成形やドライラミネート法のような貼合ラミネート成形法によって、共押出が困難な紙やバリアフィルム（アルミ箔、蒸着フィルム、コーティングフィルムなど）との積層が挙げられる。ブロー成形やインジェクション成形、押出成形での、共押出法による多層化での高機能製品の作製については、フィルム成形と同様に可能である。

- 本発明のエチレン系重合体、及びエチレン系重合体を含む熱可塑性樹脂組成物を加工することにより得られる成形体としては、フィルム、ブロー輪液バック、ブローボトル、押出成形によるチューブ、パイプ、引きちぎりキャップ、日用雑貨品等射出成形物、繊維、回転成形による大型成形品などがあげられる。

- さらに、本発明のエチレン系重合体、及びエチレン系重合体を含む熱可塑性樹脂組成物を加工することにより得られるフィルムとしては水物包装袋、液体スープ包袋、液体紙器、ラミ原反、特殊形状液体包装袋（スタンディングパウチ等）、規格袋、重袋、ラップフィルム、砂糖袋、油物包装袋、食品包装用等の各種包装用フィルム、輪液バック、農業用資材等に好適である。また、ナイロン、ポリエステル等の基材と貼り合わせて、多層フィルムとして用いることもできる。

以下実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

25 実施例

以下実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

☆固体成分（S 1）～（S 3）の調製☆

固体成分（S 1）の調製

窒素流通下、250℃で10時間乾燥したシリカ (SiO_2) 30 g を、460 mL のトルエンに懸濁した後、0℃まで冷却した。この懸濁液にメチルアルモキサン (成分 b : 三井化学品) のトルエン溶液 (Al 原子換算で 1.52 mmol/mL) 140 mL を1時間かけて滴下した。この際、系内の温度を0~2℃に保った。引き続き0℃で30分間反応させた後、1.5時間かけて95℃まで昇温し、その温度で4時間反応させた。その後60℃まで降温し、上澄み液をデカンテーションにより除去した。このようにして得られた固体成分をトルエンで3回洗浄した後、トルエンを加え、固体成分 (S1) のトルエンスラリーを調製した。得られた固体成分 (S1) の一部を採取し、濃度を調べたところ、スラリー濃度 : 0.124 g/mL、Al 濃度 : 0.463 mmol/mL であった。

固体成分 (S2) の調製

窒素流通下、250℃で10時間乾燥したシリカ (SiO_2) 13 g を、100 mL のトルエンに懸濁した後、0℃まで冷却した。この懸濁液にメチルアルモキサン (成分 b : アルペマール品) のトルエン溶液 (Al 原子換算で 1.75 mmol/mL) 52.6 mL を1時間かけて滴下した。この際、系内の温度を0~2℃に保った。引き続き0℃で30分間反応させた後、1.5時間かけて95℃まで昇温し、その温度で4時間反応させた。その後60℃まで降温し、上澄み液をデカンテーションにより除去した。このようにして得られた固体成分をトルエンで4回洗浄した後、トルエンを加え、固体成分 (S2) のトルエンスラリーを調製した。得られた固体成分 (S) の一部を採取し、濃度を調べたところ、スラリー濃度 : 0.1216 g/mL、Al 濃度 : 0.575 mmol/mL であった。また、上澄みの一部を採取し、濃度を測定したところ、Al 濃度 : 0.001 mmol/mL 以下であった。

固体成分 (S3) の調製

メチルアルモキサン反応後、得られた固体成分のトルエンでの洗浄回数を2回にした以外は、固体成分 (S2) と同様の方法で調製した。得られた固体成分 (S3) の一部を採取し、濃度を調べたところ、スラリー濃度 : 0.1665 g/mL、Al 濃度 : 0.697 mmol/mL であった。また、上澄みの一部を採取し、濃度を測定したところ、Al 濃度 : 0.0042 mmol/mL であった。

☆固体触媒成分 (X-1) ~ (X-4) の調製☆

固体触媒成分 (X-1) の調製

窒素置換した 200 mL のガラス製フラスコにトルエン 50 mL を入れ、攪拌下、上記で調製した固体成分 (S 1) のトルエンスラリー (固体部換算で 2.0 g) を装入した。次に、エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド (成分 a) のトルエン溶液 (Zr 原子換算で 0.0011 mmol/mL) 33.9 mL を滴下し、室温で 2 時間反応させた。その後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、トルエンで 3 回洗浄し、100 mL のトルエンスラリーとした。次に、室温にてテトラフルオロハイドロキノン 135.8 mg (成分 c) を装入し、40℃まで昇温した後、30 分間反応させた。その後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、トルエンで 3 回洗浄し、50 mL のトルエンスラリーとした。さらに、室温にて減圧留去によりトリメチルアルミニウムを除去したメチルアルモキサン (成分 b) のトルエン溶液 (Al 原子換算で 0.15 mmol/mL) 50 mL を 15 分かけて滴下し、40℃まで昇温した後、30 分間反応させた。その後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、トルエンで 3 回、ヘキサンで 3 回洗浄し、デカン 100 mL を加えて固体触媒成分 (X-1) のデカンスラリーを調製した。得られた固体触媒成分 (X-1) のデカンスラリーの一部を採取して濃度を調べたところ、Zr 濃度 0.0263 mg/mL、Al 濃度 3.61 mg/mL であった。

20 固体触媒成分 (X-2) の調製

窒素置換した 200 mL のガラス製フラスコにトルエン 50 mL を入れ、攪拌下、固体成分 (S 1) と同処方 (反応温度・反応時間) で調製した固体成分のトルエンスラリー (固体部換算で 2.0 g、Al 原子換算で 9.9 mmol) を装入した。次に、エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド (成分 a) のトルエン溶液 (Zr 原子換算で 0.001525 mmol/mL) 32.6 mL を滴下し、室温で 2 時間反応させた。その後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、トルエンで 3 回洗浄し、100 mL のトルエンスラリーとした。次に、室温にてテトラフルオロハイドロキノン 363.1 mg (成分 c) を装入し、40℃まで昇温した後、30 分間反応させた。その後、上澄み液をデカンテーシ

ンにより除去し、トルエンで3回洗浄し、50 mLのトルエンスラリーとした。
さらに、メチルアルモキサン（アルベマール品；成分b）のトルエン溶液（Al
原子換算で0.199 mmol/mL）50 mLを10分かけて滴下し、40℃
まで昇温した後、30分間反応させた。その後、上澄み液をデカンテーションに
5 より除去し、トルエンで3回、デカンで3回洗浄し、デカン75 mLを加えて固
体触媒成分（X-2）のデカンスラリーを調製した。得られた固体触媒成分（X
-2）のデカンスラリーの一部を採取して濃度を調べたところ、Zr濃度0.0
258 mg/mL、Al濃度2.88 mg/mLであった。

固体触媒成分（X-3）の調製

- 10 窒素置換した400 mLのガラス製フラスコにトルエン208 mLを入れ、攪
拌下、上記で調製した固体成分（S2）のトルエンスラリー（固体部換算で8.
0 g）を装入した。次に、エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド
（成分a）のトルエン溶液（Zr原子換算で0.0015 mmol/mL）12
6 mLを滴下し、室温で2時間反応させた。その後、上澄み液をデカンテーショ
15 ンにより除去し、トルエンで1回洗浄し、250 mLのトルエンスラリーとした。
次に、室温にてテトラフルオロヒドロキノン1.377 g（成分c）を溶解し
たトルエン溶液150 mLを装入し、40℃まで昇温した後、30分間反応させ
た。その後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、トルエンで1回洗浄し、
250 mLのトルエンスラリーとした。さらに、メチルアルモキサン（アルベマ
20 ール品；成分b）のトルエン溶液（Al原子換算で0.253 mmol/mL）
150 mLを10分かけて滴下し、40℃まで昇温した後、30分間反応させた。
その後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、トルエンで3回、デカンで
3回洗浄し、デカン150 mLを加えて固体触媒成分（X-3）のデカンスラリ
ーを調製した。得られた固体触媒成分（X-3）のデカンスラリーの一部を採取
25 して濃度を調べたところ、Zr濃度0.0892 mg/mL、Al濃度11.2
mg/mLであった。

固体触媒成分（X-4）の調製

窒素置換した400 mLのガラス製フラスコにトルエン100 mLを入れ、攪
拌下、上記で調製した固体成分（S3）のトルエンスラリー（固体部換算で4.

0 g) を装入した。次に、エチレンビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド (成分 a) のトルエン溶液 (Zr 原子換算で 0.0015 mmol/mL) 55.7 mL を滴下し、室温で 2 時間反応させた。その後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、トルエンで 1 回洗浄し、 100 mL のトルエンスラリーとした。

- 5 次に、室温にてテトラフルオロハイドロキノン 608.1 mg (成分 c) を溶解したトルエン溶液 100 mL を装入し、 40°C まで昇温した後、30 分間反応させた。その後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、トルエンで 1 回洗浄し、 100 mL のトルエンスラリーとした。さらに、メチルアルモキサシ (アルベマール品 ; 成分 b) のトルエン溶液 (Al 原子換算で 0.167 mmol/mL) 100 mL を 10 分かけて滴下し、 40°C まで昇温した後、30 分間反応させた。その後、上澄み液をデカンテーションにより除去し、トルエンで 3 回、デカンで 3 回洗浄し、デカン 75 mL を加えて固体触媒成分 (X-4) のデカンスラリーを調製した。得られた固体触媒成分 (X-4) のデカンスラリーの一部を採取して濃度を調べたところ、 Zr 濃度 0.069 mg/mL 、 Al 濃度 9.23 mg/mL であった。
- 10 15

☆前重合触媒の調製☆

前重合触媒 (Q-1) の調製

- 十分に窒素置換した内容積 1 リットルの SUS 製オートクレーブに精製ヘプタン 500 mL を入れ、エチレンを流通し、液相および気相をエチレンで飽和させた。 20°C 、エチレン雰囲気にて、トリイソブチルアルミニウム 0.375 mmol (成分 B)、固体触媒成分 (X-3) (ジルコニウム原子換算で 0.0254 mmol) をこの順に装入した。エチレン圧を $0.78 \text{ MPa}\cdot\text{G}$ とし、 20°C にて 8 時間重合を行った後に脱圧し、オートクレーブ内のエチレンを窒素により置換した。内容物を十分に窒素置換した 1 L 容器に移液し、デカンで 3 回洗浄し、
- 20 25
- デカンを加えて前重合触媒成分 (Q-1) のデカンスラリーを調製した。得られた前重合触媒成分 (Q-1) のデカンスラリーの一部を採取してスラリー濃度、前重合量を調べたところ、スラリー濃度 $= 0.1693 \text{ g/mL}$ 、固体触媒成分 1 g 当たりの前重合量は、 31 g/g - 固体触媒成分であった。また、前重合によって得られた重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィー測定 (GPC)

およびダイスウェル比 (SR) 測定を行ったところ、前重合体の M_w は 75.4×10^4 、 M_z は 735.6×10^4 であり、SR は 1.8 であった。

【実施例 1】

重合 (二段重合)

- 5 <前段> 十分に窒素置換した内容積 1 リットルの SUS 製オートクレーブに精製ヘプタン 500 mL を入れ、エチレンを流通し、液相および気相をエチレンで飽和させた。20℃、エチレン雰囲気にて、トリイソブチルアルミニウム 0.375 mmol (成分 B)、上記で調製した固体触媒成分 (X-1) (ジルコニウム原子換算で 0.004 mmol) をこの順に装入した。エチレン圧を 0.78 MPa・G とし、20℃にて 30 分間重合を行った後に脱圧し、オートクレーブ内のエチレンを窒素により置換した。
- 10

- <後段> 次に、水素-エチレン混合ガス (水素濃度: 0.55 vol%) を用いて、系内を置換した後、1-ヘキセン 10 mL を添加し、80℃に昇温して、0.78 MPa・G にて 20 分間重合を行った。得られたポリマーを 10 時間、真空乾燥し、エチレン・1-ヘキセン共重合体 35.6 g を得た。
- 15

- 測定試料を調製するため、得られたエチレン系重合体に耐熱安定剤として Irganox1076 (チバスペシャリティケミカルズ) 0.1 重量%、Irgafos168 (チバスペシャリティケミカルズ) 0.1 重量% を加え、東洋精機製作所製ラボプラストミルを用い、樹脂温度 180℃、回転数 50 rpm で 5 分間熔融混練した。さらに、この熔融ポリマーを、神藤金属工業所製プレス成形機を用い、冷却温度 20℃、冷却時間 5 分間、冷却圧力 100 kg/cm² の条件にて冷却した。該試料を用いて物性測定を行った結果を表 1、表 2 に示す。
- 20

【実施例 2】

重合 (二段重合)

- 25 実施例 1 において、後段の重合時間 20 分間を、14 分間に変更した以外は実施例 1 と同様にして重合を行った。得られたポリマーを 10 時間、真空乾燥し、エチレン・1-ヘキセン共重合体 23.3 g を得た。

得られたエチレン系重合体を用い、実施例 1 と同様の方法にて測定試料を調製した。該試料を用いて物性測定を行った結果を表 1、表 2 に示す。

【実施例 3】

重合（二段重合）

実施例 1 において、後段の重合時間 20 分間を、27 分間に変更した以外は実施例 1 と同様にして重合を行った。得られたポリマーを 10 時間、真空乾燥し、エチレン・1-ヘキセン共重合体 46.7 g を得た。

得られたエチレン系重合体を用い、実施例 1 と同様の方法にて測定試料を調製した。該試料を用いて物性測定を行った結果を表 1、表 2 に示す。

【実施例 4】

十分に窒素置換した内容積 1 リットルの SUS 製オートクレーブに精製ヘプタン 500 mL を入れ、エチレンを流通し、液相および気相をエチレンで飽和させた。次に、水素-エチレン混合ガス（水素濃度：0.45 vol %）を用いて、系内を置換した後、1-ヘキセン 60 mL、トリイソブチルアルミニウム 0.375 mmol（成分 B）、前重合触媒成分（Q-1）1.5 g をこの順に装入した。70℃に昇温して、0.78 MPa・G にて 90 分間重合を行った。得られたポリマーを 10 時間、真空乾燥し、エチレン・1-ヘキセン共重合体 61.4 g を得た。

得られたエチレン系重合体を用い、実施例 1 と同様の方法にて測定試料を調製した。該試料を用いて物性測定を行った結果を表 1、表 2 に示す。

【実施例 5】

十分に窒素置換した内容積 1 リットルの SUS 製オートクレーブに精製ヘプタン 500 mL を入れ、エチレンを流通し、液相および気相をエチレンで飽和させた。次に、水素-エチレン混合ガス（水素濃度：0.55 vol %）を用いて、系内を置換した後、1-ヘキセン 7.5 mL、トリイソブチルアルミニウム 0.375 mmol（成分 B）、前重合触媒成分（Q-1）1.44 g をこの順に装入した。90℃に昇温して、0.78 MPa・G にて 90 分間重合を行った。得られたポリマーを 10 時間、真空乾燥し、エチレン・1-ヘキセン共重合体 15.6 g を得た。

得られたエチレン系重合体を用い、実施例 1 と同様の方法にて測定試料を調製した。該試料を用いて物性測定を行った結果を表 1、表 2 に示す。

【実施例 6】

十分に窒素置換した内容積 1 リットルの SUS 製オートクレーブに精製ヘプタン 500 mL を入れ、エチレンを流通し、液相および気相をエチレンで飽和させた。次に、水素-エチレン混合ガス（水素濃度：0.83 vol %）を用いて、

5 系内を置換した後、1-ヘキセン 15 mL、トリイソブチルアルミニウム 0.375 mmol（成分 B）、前重合触媒成分（Q-1）1.5 g をこの順に装入した。80℃に昇温して、0.78 MPa・G にて 270 分間重合を行った。得られたポリマーを 10 時間、真空乾燥し、エチレン・1-ヘキセン共重合体 50.8 g を得た。

- 10 得られたエチレン系重合体を用い、実施例 1 と同様の方法にて測定試料を調製した。該試料を用いて物性測定を行った結果を表 1、表 2 に示す。

【実施例 7】

重合（二段重合）

- <前段> 十分に窒素置換した内容積 1 リットルの SUS 製オートクレーブに精製
- 15 ヘプタン 500 mL を入れ、エチレンを流通し、液相および気相をエチレンで飽和させた。20℃、エチレン雰囲気にて、トリイソブチルアルミニウム 0.375 mmol（成分 B）、上記で調製した固体触媒成分（X-2）（ジルコニウム原子換算で 0.001 mmol）をこの順に装入した。エチレン圧を 0.78 MPa・G とし、20℃にて 6 時間重合を行った後に脱圧し、オートクレーブ内のエチ
- 20 レンを窒素により置換した。

<後段> 次に、水素-エチレン混合ガス（水素濃度：0.38 vol %）を用いて、系内を置換した後、1-ヘキセン 30 mL を添加し、70℃に昇温して、0.78 MPa・G にて 160 分間重合を行った。得られたポリマーを 10 時間、真空乾燥し、エチレン・1-ヘキセン共重合体 44.8 g を得た。

- 25 得られたエチレン系重合体を用い、実施例 1 と同様の方法にて測定試料を調製した。該試料を用いて物性測定を行った結果を表 1、表 2 に示す。

【実施例 8】

十分に窒素置換した内容積 1 リットルの SUS 製オートクレーブに精製ヘプタン 500 mL を入れ、エチレンを流通し、液相および気相をエチレンで飽和さ

せた。次に、水素－エチレン混合ガス（水素濃度：0.54 vol %）を用いて、系内を置換した後、1－ヘキセン15 mL、トリイソブチルアルミニウム 0.375 mmol（成分B）、前重合触媒成分（Q－1）1.5 gをこの順に装入した。80℃に昇温して、0.78 MPa・Gにて110分間重合を行った。得られたポリマーを10時間、真空乾燥し、エチレン・1－ヘキセン共重合体37.5 gを得た。

得られたエチレン系重合体を用い、実施例1と同様の方法にて測定試料を調製した。該試料を用いて物性測定を行った結果を表1、表2に示す。

【実施例9】

10 重合（二段重合）

<前段> 十分に窒素置換した内容積1リットルのSUS製オートクレーブに精製ヘプタン 500 mLを入れ、エチレンを流通し、液相および気相をエチレンで飽和させた。20℃、エチレン雰囲気にて、トリイソブチルアルミニウム 0.375 mmol（成分B）、上記で調製した固体触媒成分（X－4）（ジルコニウム原子換算で0.002 mmol）をこの順に装入した。エチレン圧を0.78 MPa・Gとし、20℃にて120分間重合を行った後に脱圧し、オートクレーブ内のエチレンを窒素により置換した。

<後段> 次に、水素－エチレン混合ガス（水素濃度：0.83 vol %）を用いて、系内を置換した後、1－ヘキセン15 mLを添加し、80℃に昇温して、0.78 MPa・Gにて40分間重合を行った。得られたポリマーを10時間、真空乾燥し、エチレン・1－ヘキセン共重合体43.7 gを得た。

得られたエチレン系重合体を用い、実施例1と同様の方法にて測定試料を調製した。該試料を用いて物性測定を行った結果を表1、表2に示す。

【実施例10】

25 重合（二段重合）

<前段> 十分に窒素置換した内容積1リットルのSUS製オートクレーブに精製ヘプタン 500 mLを入れ、エチレンを流通し、液相および気相をエチレンで飽和させた。エチレン雰囲気にて、1－ヘキセン20 mL、トリイソブチルアルミニウム 0.375 mmol [成分B]、上記で調製した固体触媒成分（X－2）

(ジルコニウム原子換算で0.002 mmol)をこの順に装入した。80℃に昇温し、エチレン圧0.78 MPa・Gにて15分間重合を行った後に脱圧し、オートクレーブ内のエチレンを窒素により置換した。

5 <後段>次に、水素-エチレン混合ガス(水素濃度:1.25 vol%)を用いて、系内を置換した後、1-ヘキセン10 mLを添加し、80℃に昇温して、0.78 MPa・Gにて180分間重合を行った。得られたポリマーを10時間、真空乾燥し、エチレン・1-ヘキセン共重合体41.6 gを得た。

得られたエチレン系重合体を用い、実施例1と同様の方法にて測定試料を調製した。該試料を用いて物性測定を行った結果を表1、表2に示す。

10 [比較例1]

固体成分(S)の調製

窒素流通下、250℃で10時間乾燥したシリカ(SiO_2)179 gを、2.75 Lのトルエンに懸濁した後、0℃まで冷却した。この懸濁液にメチルアルモキサン(成分b)のトルエン溶液(Al原子換算で1.52 mmol/mL)8
15 10 mLを1時間かけて滴下した。この際、系内の温度を0~2℃に保った。引き続き0℃で30分間反応させ、次いで1.5時間かけて95℃まで昇温し、その温度で4時間反応させた。その後60℃まで降温し、上澄み液をデカンテーションにより除去した。このようにして得られた固体成分をトルエンで3回洗浄した後、トルエンを加えて全量1225 mLとし、固体成分(S)のトルエンスラリー
20 ーを調製した。得られた固体成分(S)の一部を採取し、濃度を調べたところ、スラリー濃度:0.203 g/mL、Al濃度:0.985 mmol/mLであった。また、固体成分(S)の一部を乾燥し、組成を調べたところ、固体成分1 g当りAl原子が131 mg含まれていた。

固体触媒成分(X)の調製

25 次に、上記で調製した固体成分(S)のトルエンスラリーに、攪拌下、エチレンピス(インデニル)ジルコニウムジクロリド(成分a)のトルエン溶液(Zr原子換算で1.21 mmol/L)5.00リットルを75℃で30分間かけて滴下し、さらに80℃まで昇温した後に、この温度で2時間反応させた。その後、上澄み液を除去し、ヘキサンで2回洗浄した後、ヘキサンを加えて全量3.32

Lとし、固体触媒成分(X)のヘキサンスラリーを調製した。得られた固体触媒成分(X)の一部を乾燥し、組成を調べたところ、固体触媒成分1g当りZr原子が2.1mg含まれていた。

予備重合触媒(X')の調製

- 5 上記で得られた固体触媒成分(X)のヘキサンスラリーを10℃まで冷却した後、常圧下でエチレンを系内に連続的に供給した。この間、系内の温度は10～15℃に保持した。その後、トリイソブチルアルミニウム(成分B)のデカン溶液(A1原子換算で1.0mmol/mL)133mLと1-ヘキセン16.6mLを添加し、予備重合を開始した。15分後に系内の温度は35℃まで上昇した。10 15分後に系内温度を32～35℃に保持した。予備重合を開始してから70分後に、再び1-ヘキセン5.5mLを添加した。更に、160分後と220分後にも同様に1-ヘキセン5.5mLを添加した。

- その後、予備重合開始から275分後に、系内を窒素により置換し、予備重合を停止した。次いで、上澄み液を除去し、ヘキサンで2回洗浄し、固体触媒成分(X)1g当り3gのポリマーが予備重合された予備重合触媒(X')を得た。15

重 合

- 連続式流動床気相重合装置を用い、全圧20kg/cm²-G、重合温度80℃、ガス線速度0.8m/sec.でエチレンと1-ヘキセンとの共重合を行った。上記で調製した予備重合触媒(X')を乾燥し、10g/hrの割合で連続的に供給し、重合の間一定のガス組成を維持するためにエチレン、1-ヘキセン、水素および窒素を連続的に供給した(ガス組成：1-ヘキセン/エチレン=1.1×10⁻²、エチレン濃度=62%)。得られたエチレン・1-ヘキセン共重合体の収量は、6.1kg/hrであった。20

- 得られたエチレン系重合体を用い、実施例1と同様の方法にて測定試料を調製した。該試料を用いて物性測定を行った結果を表1、表2に示す。25

〔比較例2〕

三井化学株式会社より市販されている気相重合法によるエチレン・1-ヘキセン共重合体(商品名：エボリユーSP1520)は製品ペレットを測定試料とし、物性評価を行った。結果を表1、表2に示す。

〔比較例 3〕 (PF1140)

ダウ・ケミカル・カンパニーより市販されている溶液重合法によるエチレン・1-オクテン共重合体（商品名：アフィニティーPF1140）は製品ペレットを測定試料とし、物性評価を行った。結果を表 1、表 2 に示す。

- 5 比較例 1、比較例 2 および比較例 3 は、 $LN R$ 、 MT/η^* に関して請求項 1 及び請求項 2 に記載の要件から外れている。このため、実施例 1～9 に比べ成形時のネックインが大きいと推定される。

〔比較例 4〕

- 10 三井化学株式会社より市販されている高圧ラジカル重合法によるポリエチレン（商品名：ミラソン M11）は製品ペレットを測定試料とし、物性評価を行った。結果を表 1、表 2 に示す。

- 比較例 4 は破断点巻き取り速度（ DS ）に関して請求項 1 に記載の要件から外れている。このため、実施例 1、実施例 2、実施例 4、実施例 5 及び実施例 7 に比べ高速成膜加工性の劣ると推定される。さらに、メチル分岐数とエチル分岐数の和（ $A+B$ ）に関して請求項 1 に記載の要件から外れている。このため、実施例 15 1～9 に比べ、機械的強度に劣ると推定される。

〔比較例 5〕

- 20 フィリップス社より市販されているエチレン・1-ヘキセン共重合体（商品名：マーレックス HHM 5502）は製品ペレットを測定試料とし、物性評価を行った。結果を表 1、表 2 に示す。

- 比較例 5 は $LN R$ 、 MT/η^* に関して請求項 1 及び請求項 2 に記載の要件から外れている。このため、実施例 1～9 に比べ成形時のネックインが大きいと推定される。さらに、1 分子鎖あたりの末端ビニル基数（ V ）に関して請求項 3 に記載の要件から外れている。このため、実施例 1～9 に比べ成形加工時の熱安定性 25 に劣ると推定される。

〔比較例 6〕

日本ユニカー社より市販されているエチレン・1-ヘキセン共重合体（商品名：タフセン TUF-2060）は製品ペレットを測定試料とし、物性評価を行った。結果を表 1、表 2 に示す。

〔比較例 7〕

日本ユニカー社より市販されているエチレン・1-ヘキセン共重合体（商品名：タフセン TUF-2070）は製品ペレットを測定試料とし、物性評価を行った。結果を表 1、表 2 に示す。

5 〔比較例 8〕

住友化学工業社より市販されているエチレン・1-ヘキセン共重合体（商品名：スミカセン-αGZ701）は製品ペレットを測定試料とし、物性評価を行った。結果を表 1、表 2 に示す。

比較例 6～8 は LNR、MT/η* に関して請求項 1 及び請求項 2 に記載の要件から外れている。このため、実施例 1～9 に比べ成形時のネックインが大きいと推定される。さらに、融点の最大ピーク（Tm）と密度（d）との関係に関して請求項 3 に記載の要件から外れている。このため、実施例 1～9 に比べ低温シール性に劣ると推定される。

表 1

	モノマー	MFR g/10min.	密度 kg/m ³	MT g	η* P	MT/η* g/P	Me分岐とEt分岐 との和 (A+B) /1000C	LNR -	DS m/min	*2	*3
実施例 1	Hexene-1	6.71	945	6.4	1.85E+04	3.46E-04	0.47	1.16	66	36	495
実施例 2	Hexene-1	5.36	948	7.8	2.08E+04	3.75E-04	0.11	1.16	50	32	435
実施例 3	Hexene-1	6.77	945	6.5	1.88E+04	3.46E-04	0.09	1.21			
実施例 4	Hexene-1	16.1	900	1.6	5.88E+03	2.72E-04	*1	1.09	131	60	820
実施例 5	Hexene-1	2.43	945	10.8	3.68E+04	2.93E-04	0.29	1.17	38	20	275
実施例 6	Hexene-1	30.7	941	2.8	3.75E+03	7.46E-04	0.45	1.04			
実施例 7	Hexene-1	1.93	925	11	4.60E+04	2.40E-04	0.36	1.06	39	18	241
実施例 8	Hexene-1	7.70	934	3.8	1.34E+04	2.83E-04	0.21	1.18			
実施例 9	Hexene-1	15.8	939	7.1	8.62E+03	8.24E-04	0.64	0.94			
実施例 10	Hexene-1	6.29	931	9.1	2.14E+04	4.25E-04	0.25	1.07			
比較例 1	Hexene-1	1.99	919	3.9	5.94E+04	6.57E-05	0.16	1.54			
比較例 2	Hexene-1	1.86	913	0.83	3.68E+04	2.25E-05	*1	2.86			
比較例 3	Octene-1	1.70	899	2.0	5.85E+04	3.35E-05	*1	2.10	225	16	224
比較例 4	-	7.06	918	3.8	1.49E+04	2.56E-04	9.40	1.00	33	37	510
比較例 5	Hexene-1	0.32	958	12.0	1.44E+05	8.36E-05	*1	1.59			
比較例 6	Hexene-1	2.47	924	0.85	3.45E+04	2.47E-05	0.30	2.40			
比較例 7	Hexene-1	3.02	939	0.75	2.85E+04	2.63E-05	0.27	2.43			
比較例 8	Hexene-1	5.97	921	0.27	1.46E+04	1.85E-05	0.90	2.49			

*1 検出下限(0.02/1000C)以下

*2 $12 \times \text{MFR}^{0.577}$ の値

*3 $165 \times \text{MFR}^{0.577}$ の値

表 2

	GPC					末端ビニル ル基数 (v) /1000C	末端ビニル 基数 (V) /1分子鎖	T _m ℃	*4	*5
	Mn	Mw	Mz	Mw/Mn	Mz/Mw					
実施例 1	9000	84000	2800000	9.49	33.4	0.19	0.12	120.0	97.7	127.7
実施例 2	9000	110000	4100000	11.6	38.3	0.19	0.12	120.0	98.6	128.6
実施例 3	8000	82000	4400000	10.2	54.8	0.16	0.09	120.0	97.7	127.7
実施例 4	9500	52000	2000000	5.43	39.4	0.21	0.14	88.1	83.5	113.5
実施例 5	13000	97000	4000000	7.36	41.7	0.12	0.11	124.0	97.7	127.7
実施例 6	8600	91000	5200000	10.5	57.5	0.08	0.05	118.4	96.4	126.4
実施例 7	8000	92000	3900000	11.5	42.4	0.13	0.07	117.7	91.4	121.4
実施例 8	12000	80000	4300000	6.40	53.8	0.18	0.15	118.7	94.2	124.2
実施例 9	11000	94000	5300000	8.89	56.9	0.14	0.11	119.0	95.8	125.8
実施例 10	3600	82000	4300000	22.4	53.1					
比較例 1	20000	79000	280000	3.96	3.57	0.07	0.10	115.6	89.5	119.5
比較例 2	30000	73000	140000	2.41	1.96	0.08	0.17	113.6	87.6	117.6
比較例 3	29000	62000	120000	2.15	1.95	0.03	0.07	92.1	83.2	113.2
比較例 4	17000	150000	700000	8.55	4.78	0.04	0.05	104.1	89.2	119.2
比較例 5	18000	100000	1200000	5.87	11.2	0.76	0.95	131.7	101.8	131.8
比較例 6	20000	78000	310000	3.90	3.91	0.14	0.20	125.0	91.1	121.1
比較例 7	21000	74000	280000	3.54	3.74	0.19	0.29	126.7	95.8	125.8
比較例 8	14000	58000	170000	4.18	2.91	0.42	0.42	123.5	90.1	120.1

*4 0.315×d-200の値

*5 0.315×d-170の値

産業上の利用可能性

本発明のエチレン系重合体、及びエチレン系重合体を含む熱可塑性樹脂組成物は、成形性が良く且つ機械的強度に優れた成形体、好ましくはフィルムに好適に使用される。

請 求 の 範 囲

1.

エチレンと、炭素数4～10の α -オレフィンとの共重合体であって、下記要件

5 [k1]～[k3]を同時に満たすことを特徴とするエチレン系重合体。

[k1] 190℃における2.16kg荷重でのメルトフローレート(MFR)が1.

0～50g/10分の範囲である。

[k2] フィルム成形した際のネックイン量の尺度として定義されるLNRが0.6～1.4の範囲である。

10 [k3] 160℃における破断点巻き取り速度[DS (m/分)]とメルトフローレート(MFR)とが下記関係式(Eq-1)を満たす。

$$12 \times MFR^{0.577} \leq DS \leq 165 \times MFR^{0.577} \text{ ----- (Eq-1)}$$

2.

下記要件[m1]～[m3]を同時に満たすことを特徴とする請求の範囲第1項に記

15 載のエチレン系重合体。

[m1] 密度(d)が890～950kg/m³の範囲である。

[m2] 190℃における溶融張力[MT(g)]と、200℃、角速度1.0rad/秒におけるせん断粘度[η^* (Poise)]との比[MT/ η^* (g/Poise)]が2.00×10⁻⁴～9.00×10⁻⁴の範囲である。

20 [m3] ¹³C-NMRにより測定された炭素原子1000個あたりのメチル分岐数[A(/1000C)]とエチル分岐数[B(/1000C)]との和[(A+B)(/1000C)]が1.4以下である。

3.

下記要件[n1]～(n3)のいずれか1つ以上を満たすことを特徴とする請求の範囲

25 第1項または第2項に記載のエチレン系重合体。

[n1] GPCで測定したZ平均分子量(M_z)と重量平均分子量(M_w)との比(M_z/M_w)が10以上である。

[n2] IRで測定した炭素数1000個あたりの末端ビニル基数[v(/1000C)]とGPCで測定した数平均分子量(M_n)とから算出される1分子鎖

あたりの末端ビニル基数 (V) が 0.47/1 分子鎖以下である。

[n3] DSCにおける融点の最大ピーク [T_m (°C)] と密度 (d) とが、下記関係式 (Eq-2) を満たす。

$$(0.315 \times d) - 200 \leq T_m \leq (0.315 \times d) - 170 \text{ ----- (Eq-2)}$$

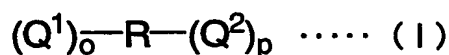
5 4.

固体状担体と、

(A) (a) シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を一個以上含む周期律表 4 族の遷移金属化合物、

(b) 有機アルミニウムオキシ化合物、および

10 (c) 下記一般式 (I) で示される多官能性有機ハロゲン化物、



[式 (I) 中、R はハロゲン原子を一個以上含む (o+p) 価の基であり、
o, p は、(o+p) ≥ 2 を満たす正の整数であり、Q¹ および Q² は、-OH、
-NH₂ または -NLH (-NLH において、L は、C₁~C₂₀ の炭化水素基、
C₁~C₂₀ のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、硫
15 黄含有基、窒素含有基またはリン含有基から選ばれる任意の基である。) を示し、L と R、N と R、N と N は互いに結合して環を形成していてもよい。]、および必要に応じて、

(d) 有機アルミニウム化合物

を接触させて得られる固体状遷移金属触媒成分と、必要に応じて、

20 (B) 有機アルミニウム化合物

とから形成されるオレフィン重合触媒を用いて重合して得られることを特徴とする請求の範囲第 1 項~第 3 項のいずれかに記載のエチレン系重合体。

5.

前記の固体状遷移金属触媒成分が、エチレンまたはエチレン/α-オレフィンに
25 よって前重合され、且つ GPC による z 平均分子量が 6,000,000 以上であり、且つ
ダイスウェル比が 1.4 以上である成分を、固体状遷移金属触媒成分 1g あたり

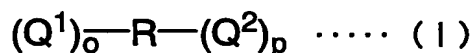
0.01～1,000g 含む予備重合体、と必要に応じて、

(B) 有機アルミニウム化合物

とから形成される触媒を用いて重合して得られることを特徴とする請求の範囲第4項に記載のエチレン系重合体。

5 6.

多官能性有機ハロゲン化物 (c) が、下記一般式 (I) で表わされる化合物であることを特徴とする請求の範囲第4項または第5項に記載ののに記載のエチレン系重合体。



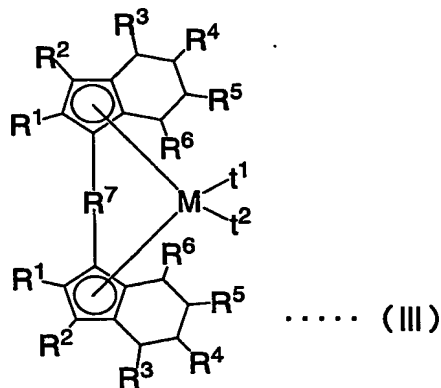
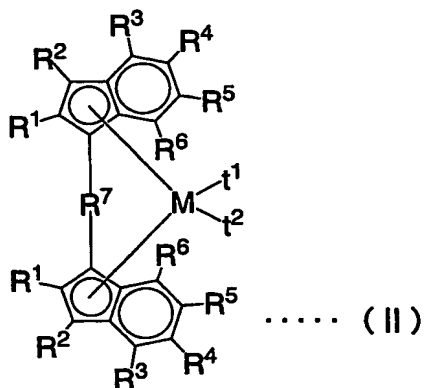
10 [式 (I) 中、Rは、ハロゲン原子を一個以上含む (o + p) 価の基であり、o, pは、(o + p) ≥ 2 を満たす正の整数であり、Q¹およびQ²は、-OH、-NH₂または-NLH (-NLHにおいて、Lは、C₁～C₂₀の炭化水素基、C₁～C₂₀のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、硫黄含有基、窒素含有基またはリン含有基から選ばれる任意の基である。)を示し、LとR、NとR、NとNは互いに結合して環を形成してもよい。]

15 7.

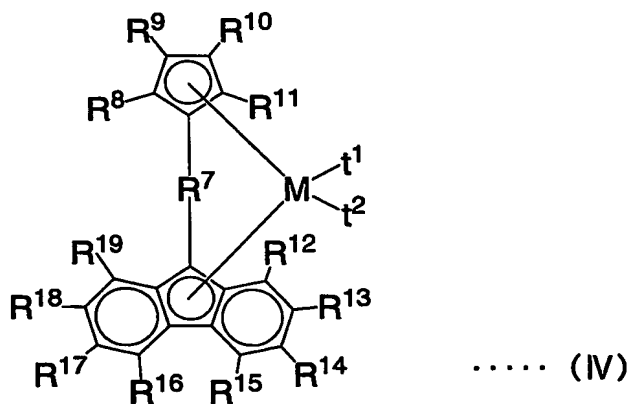
シクロペンタジエニル骨格を有する配位子を一個以上含む周期律表4族の遷移金属化合物 (a) が、下記一般式 (II)、(III) または (IV) で示される化合物であることを特徴とする請求の範囲第4項～第6項のいずれかに記載のエチレン系重合体。

20

25



- 〔式 (II) および (III) 中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、 $C_3 \sim C_{20}$ のシクロアルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ のアルケニル基、 $C_6 \sim C_{20}$ のアリール基、および $C_7 \sim C_{20}$ のアリールアルキル基から選ばれ、珪素、ハロゲンまたはゲルマニウム原子を含むことができ、 R^3 と R^4 、
- 5 R^4 と R^5 及び R^5 と R^6 のうちの少なくとも一組は互いに結合して環を形成してもよい。 R^7 は、二つの配位子を結合する二価の基であって、 $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素基、 $C_1 \sim C_{20}$ のハロゲン含有炭化水素基、ケイ素含有基またはゲルマニウム或いはスズ含有基であり、同じ炭素、珪素、ゲルマニウム、スズ原子上の二つの置換基は互いに結合して環を形成してもよい。 t^1 と t^2 は、それぞれ独立に、
- 10 水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{20}$ の炭化水素基、 $C_1 \sim C_{20}$ のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基およびリン含有基から選択された基である。 M は、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムから選ばれた遷移金属である。〕



〔式 (IV) 中、 R^7 、 t^1 、 t^2 、 M は、式 (II) の定義と同じであり、 $R^8 \sim R^{19}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_{20}$ のアルキル基、 $C_3 \sim C_{20}$ のシクロアルキル基、 $C_2 \sim C_{20}$ のアルケニル基、 $C_6 \sim C_{20}$ のアリール基、または $C_7 \sim C_{20}$ のアリールアルキル基であり珪素、ハロゲンまたはゲルマニウム原子を含むことができ、 $R^8 \sim R^{19}$ までの隣接した置換基は互いに結合して環を形成してもよい。〕

8.

請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載のエチレン系重合体を含む熱可塑性樹脂組成物。

10 9.

請求の範囲第1項～第7項のいずれかに記載のエチレン系重合体から得られる成形体。

10.

請求の範囲第8項に記載の熱可塑性樹脂組成物から得られる成形体。

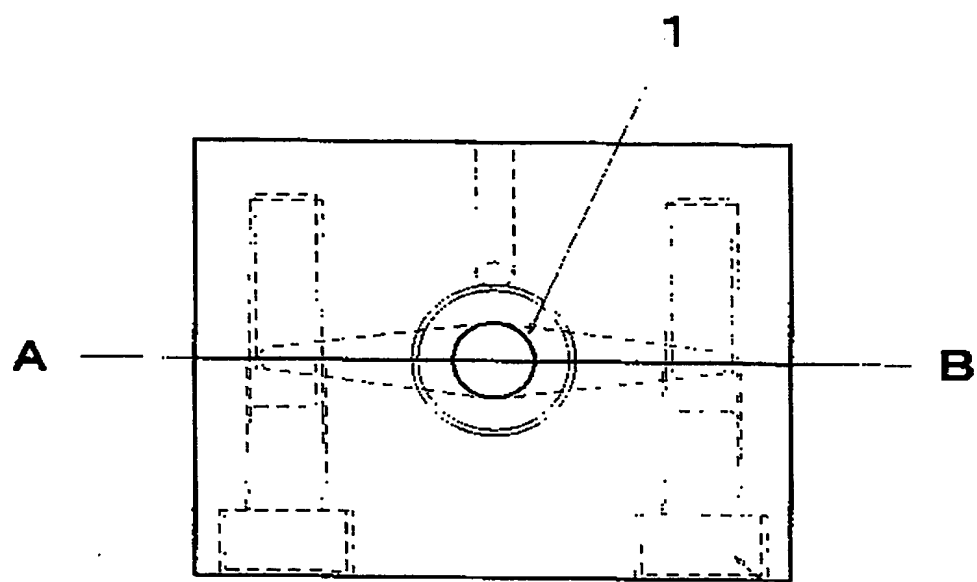
15 11.

成形体がフィルムであることを特徴とする請求の範囲第9項または第10項に記載の成形体。

20

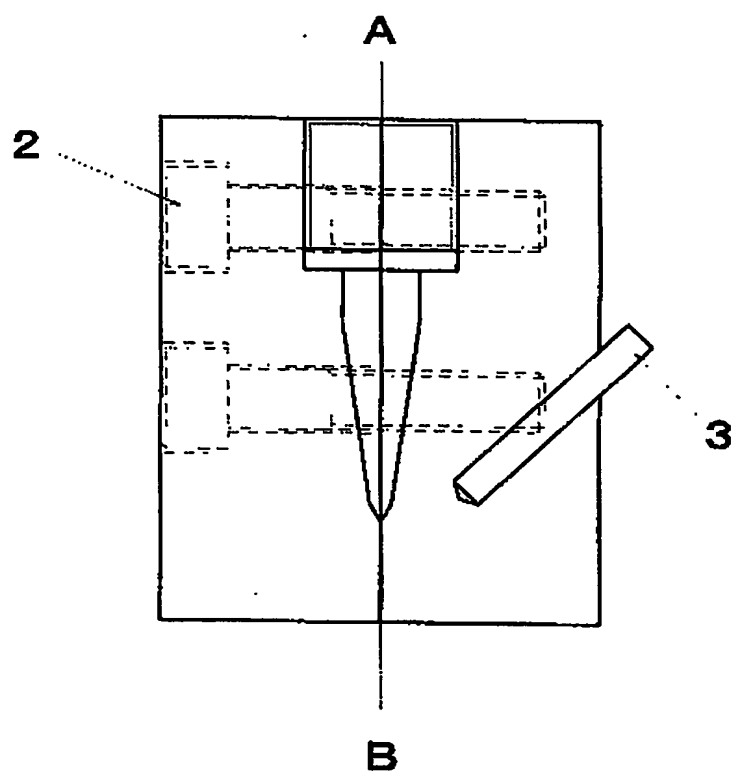
25

〔第1図〕

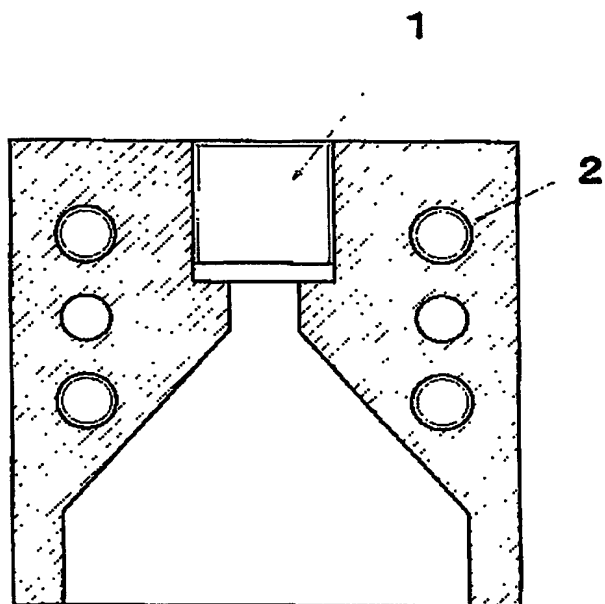


2

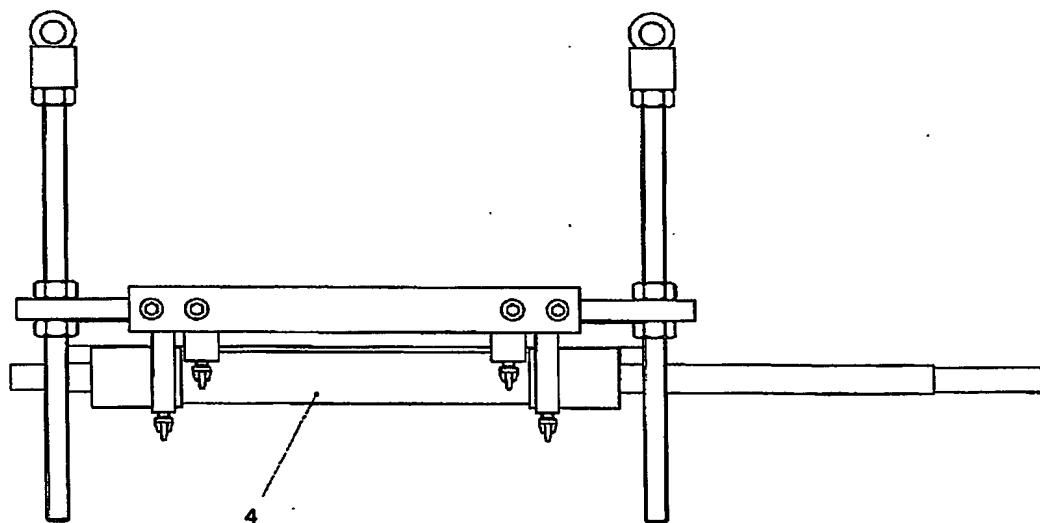
〔第2図〕



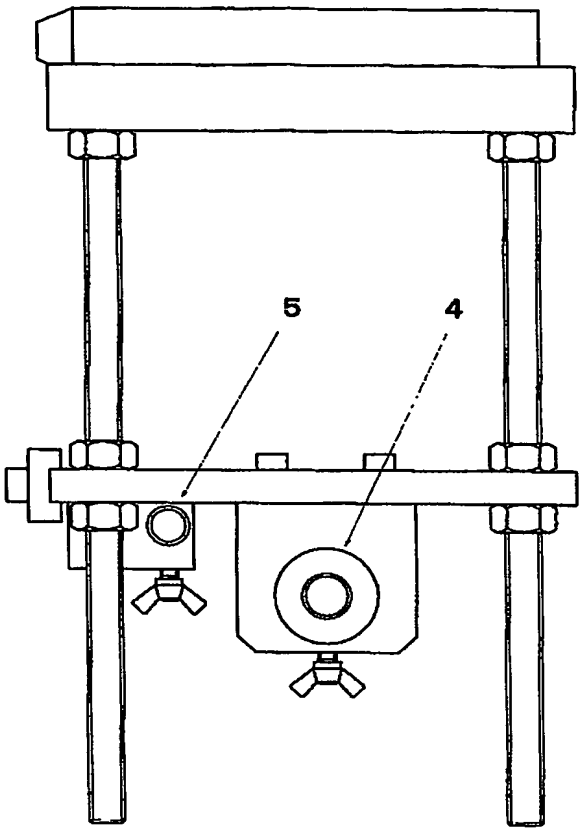
〔第3図〕



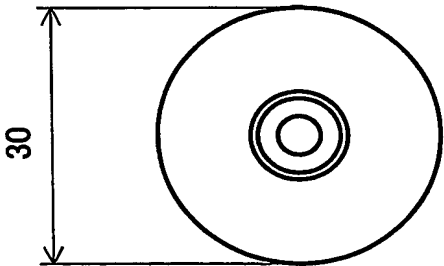
〔第4図〕



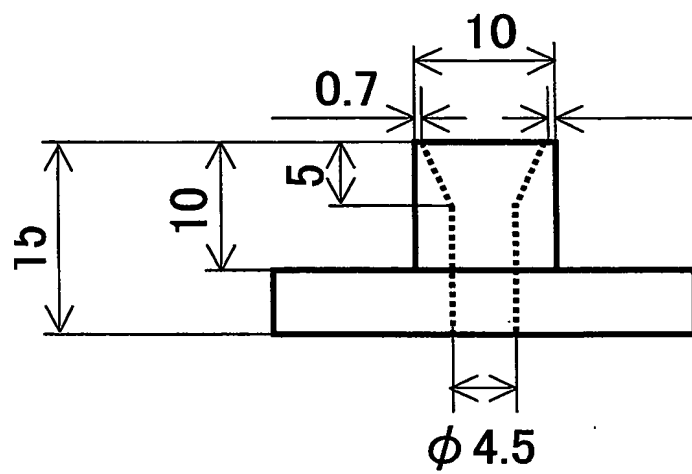
〔第 5 図〕



〔第 6 図〕



〔第 7 図〕



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16660

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F4/649

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F4/64-4/69

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-249707 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 22 September, 1997 (22.09.97), Full descriptions & DE 19711304 A & CN 1168387 A & US 6100213 A1 & SG 83662 A & US 6333388 B1	4-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 23 January, 2004 (23.01.04)	Date of mailing of the international search report 10 February, 2004 (10.02.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16660

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☒ Claims Nos.: 1-3
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
(See extra sheet)
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/16660

Continuation of Box No. I-2 of continuation of first sheet(1)

The terms "LNR" and "DS" used in claim 1 are not standardized indexes. None of the claims include a definition of a method of calculating these. There is a statement in pages 9-11 of the description to the effect that it is necessary to use a specific commodity of the applicant for determining these properties and the measuring conditions should have a certain width. The statement does not specify a method usable as the only method for calculating these properties. Even when such statement is taken into account, definitions of "LNR" and "DS" used in claim 1 or measuring conditions for determining these cannot be established. Consequently, the property "LNR" or "DS" possessed by a polymer cannot be regarded as one value. The features [k2] and [k3] which are described in claim 1 using these indexes cannot be used, in a search through prior-art documents, as features specifying the invention. In addition, the feature [k1] merely means that the polymer claimed has an MFR which is quite common among polyethylene polymers for molding.

From the above, it cannot be said that claim 1 includes a feature which suffices for a comparison between the invention and the prior art. With respect to claims 2 and 3, in which claim 1 is cited, they merely contain an additional statement for specifying a feature peculiar to the applicant, and it cannot be said that they include an additional statement which suffices for a comparison between the invention and the prior art.

A meaningful international search cannot be made for the subject matters of claims 1-3, which have such problems.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F4/649

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F4/64-4/69

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-249707 A(住友化学工業株式会社)1997. 09. 22, 全明細書 & DE 19711304 A & CN 1168387 A & US 6100213 A1 & SG 83662 A & US 6333388 B1	4-11

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 01. 2004

国際調査報告の発送日

10. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 祥子

4 J

9362

電話番号 03-3581-1101 内線 3494

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☒ 請求の範囲 1-3 は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
特別ページ参照
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

請求の範囲1の「LNR」「DS」は、規格化された指標ではなく、請求の範囲のいずれにも、これらの算出方法について定義が記載されていない。明細書9-11ページには、これらの測定に出願人の特定商品を使用することを求めたり、測定条件に一定の幅を設けることが記載されており、これらの算出方法はただ一つに定められていない。このような記載を考慮しても、請求の範囲1の「LNR」「DS」の定義あるいは測定条件を確定することはできない。したがって、ある重合体の有する「LNR」「DS」を、1つの値に定めることはできず、これら指標を用いた請求の範囲1に記載された特徴[k2][k3]は、発明を特定する特徴として、先行技術調査で用いることができない。しかも、特徴[k1]は、成形用ポリエチレン系重合体のごく一般的なMFRを有することを意味するにとどまる。

このように、請求の範囲1には、本願発明と先行技術との比較を行うに足りる、発明の特徴が記載されているとは言えない。そして、請求の範囲1を引用する請求の範囲2,3にも、出願人独自の特徴付けが追加されているのみで、本願発明と先行技術との比較を行うに足りる記載が追加されているとは言えない。

このような請求の範囲1-3に記載された発明について、有意義な国際調査をすることはできない。